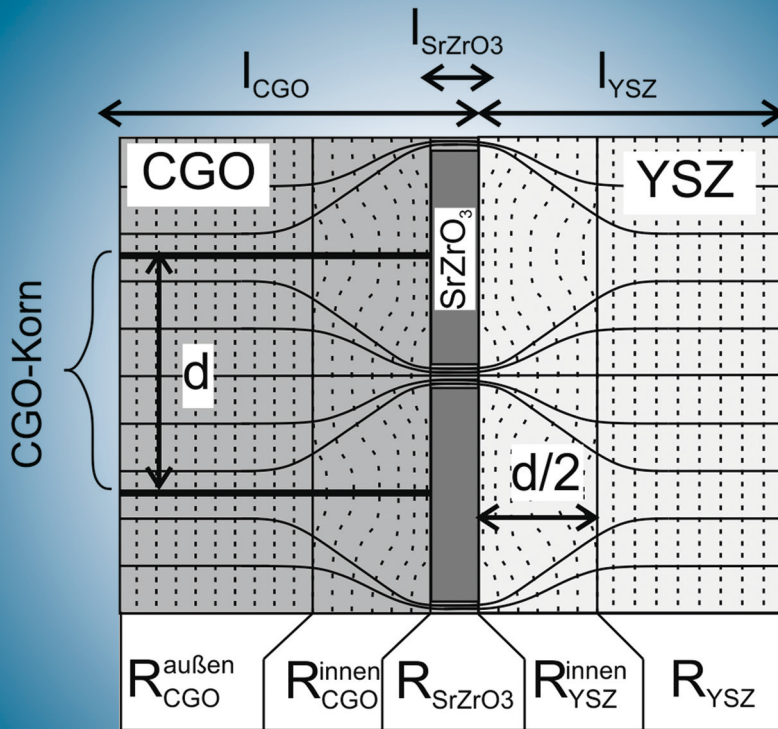


Strontium-Diffusion in Cer-Gadolinium-Oxid als Degradationsmechanismus der Festoxid-Brennstoffzelle

Tabea Mandt



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Strontium-Diffusion in Cer-Gadolinium-Oxid als Degradationsmechanismus der Festoxid- Brennstoffzelle

Tabea Mandt

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 264

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-058-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 264

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-058-6

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Strontium-Diffusion in Cer-Gadolinium-Oxid als Degradationsmechanismus der Festoxid-Brennstoffzelle

von Tabea Mandt

Kurzfassung

Festoxid-Brennstoffzellen haben das Potential im stationären Bereich vor allem in Form von Blockheizkraftwerken eingesetzt zu werden, in denen gleichzeitig der erzeugte Strom und die erzeugte Wärme genutzt werden. Für derartige Anwendungen sind lange Betriebszeiten von mindestens 10 Jahren mit einer maximalen Leistungsabnahme von 10 % gefordert.

In der vorliegenden Arbeit wurden Festoxid-Brennstoffzellen bezüglich ihres Langzeitdegradationsverhaltens charakterisiert. Der Fokus lag dabei auf der Untersuchung von Zell-intrinsischen Degradationsphänomenen. In einer Literaturrecherche wurden verschiedene Degradationsphänomene aufgedeckt, die den Betrieb einer Festoxid-Brennstoffzelle über eine Laufzeit von bis zu 10 Jahren beeinflussen können. Heutige Standardzellen zeigen schon eine sehr geringe Leistungsabnahme von 0,2 %/1.000 h. Allerdings kommt es aufgrund der eingesetzten Materialien zu einer unerwünschten Bildung von Strontiumzirkonat auf dem Elektrolyten, was zu einem Widerstandanstieg der Zelle führt. Strontiumzirkonat entsteht durch die Entmischung des Kathodenmaterials ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$), wodurch Strontium freigesetzt wird. Dieses kann durch die CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$)-Sperrschicht diffundieren und auf dem YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$)-Elektrolyten mit dem Zirkon aus dem Elektrolyten Strontiumzirkonat bilden. Die Literaturrecherche ergab außerdem, dass derzeit keine alternativen Werkstoffe bekannt sind, die eine vergleichbare Leistung, vergleichbare Degradation sowie geringere Tendenz zur Bildung von unerwünschten Fremdphasen aufweisen. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit die Zunahme des Zellwiderstands aufgrund einer Strontiumzirkonatbildung abgeschätzt und es wurden Präparationsbedingungen abgeleitet, durch die die Bildung von Strontiumzirkonat verringert werden kann.

Anhand von Modellexperimenten wurde die Diffusion von Strontium durch die CGO-Schicht charakterisiert. Es wurden CGO-Schichten mit verschiedenen Korngrößen und verschiedenen Anteilen an schnellen Diffusionspfaden präpariert, damit die Diffusion entlang von Korngrenzen und entlang innerer Oberflächen unterschieden werden kann. Mit Hilfe des so gewonnenen Diffusionskoeffizienten von Strontium in CGO wurde anhand eines Modells die Auswirkung des Strontiumzirkonats auf den Zellwiderstand abgeschätzt. Außerdem wurde die Festoxid-Brennstoffzelle bezüglich ihres Degradationsverhaltens anhand von elektrochemischen Messungen an Einzelzellen untersucht.

Das Modell zur Widerstandsentwicklung hat gezeigt, dass die Bildung von Strontiumzirkonat durch eine geringere Temperatur sowie eine dickere und dichtere CGO-Schicht verringert wird. Bei 700 °C wird eine Strontiumzirkonatbildung den Zellbetrieb im Laufe von 10 Jahren nicht limitieren. In den elektrochemischen Messungen hat sich außerdem gezeigt, dass die Degradation der Zelle durch eine Verringerung der Stromdichte, sowie durch den Betrieb bei hohen Partialdrücken von Sauerstoff, beziehungsweise Wasserstoff verringert werden kann.

Generell lässt sich herausstellen, dass die Bildung von Strontiumzirkonat ein untergeordneter Degradationsmechanismus ist, der für eine lange Betriebszeit nicht bemerkbar ist. Erst wenn die Elektrolytoberfläche zu etwa 90 % mit Strontiumzirkonat bedeckt ist, ist eine durch das Strontiumzirkonat verursachte Widerstandserhöhung der Zelle nachweisbar. Ab diesem Punkt nimmt der Widerstand überproportional zu. Daher entspricht diese kritische Querschnittbedeckung dem Betriebsende der Zelle.

Strontium-Diffusion in Cer-Gadolinia-Oxide as a Degradation Mechanism of the Solid Oxide Fuel Cell

by Tabea Mandt

Abstract

Solid oxide fuel cells possess the potential to be used in stationary applications, especially in combined heat and power plants, where the produced heat and power can be used simultaneously. For such applications long lifetimes of about 10 years and a power degradation lower than 10 % are required.

In this work solid oxide fuel cells were characterised concerning their long time degradation behaviour. Focus was laid on the investigation of cell-intrinsic degradation phenomena. A literature review exposed several degradation phenomena, that influence the solid oxide fuel cell's behaviour during the life time of about 10 years. State of the art cells show a very low power degradation of 0.2 %/1.000 h. However, due to the choice of materials an undesired formation of strontium zirconate occurs on top of the electrolyte. This leads to an increase in cell resistance. Strontium zirconate is formed due to the decomposition of the cathode material ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$), leading to the release of strontium. Strontium diffuses through the CGO ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$)-barrier and the zirconate is formed by the reaction with the zirconia from the YSZ ($\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$). The literature review additionally showed no alternative materials, which exhibit a competitive power output and comparable low degradation with a lower tendency for second phase formation. In this work a model was proposed to estimate, how the cell resistance increases with increasing amount of strontium zirconate. Additionally, preparation conditions to reduce the formation of strontium zirconate were deduced.

The diffusion of strontium through CGO-layers was characterised by model experiments. CGO-layers containing different grain sizes and different amounts of fast diffusion path were prepared. Hereby it was possible to differentiate between the diffusion along grain boundaries and the diffusion along inner surfaces. According to the proposed model the influence of the strontium zirconate on the cell resistance was estimated. Additionally, the solid oxide fuel cell degradation was characterized by electrochemical examination.

The resistance model showed, that the formation of strontium zirconate is reduced at low temperatures, and by employing a thicker and denser CGO-layer. At 700 °C the strontium zirconate formation does not limit the fuel cell operation over a lifetime of 10 years. The electrochemical experiments showed, that the degradation can be reduced by a decrease in current density as well as an operation at high partial pressures of oxygen and hydrogen respectively.

In general, the formation of strontium zirconate is a subordinary degradation mechanism, which is not recognizable for a long run time. Starting from a electrolytes surface coverage of 90 % with strontium zirconate, a resistance increase is noticeable. From this point on the resistance increases disproportionally strong. This critical surface coverage corresponds to the end of the cells life time.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	2
1.2	Zielsetzung	2
1.3	Gliederung der Arbeit	3
2	Die Festoxid-Brennstoffzelle	5
2.1	Funktionsweise der Brennstoffzelle	5
2.2	Strom-/Spannungskennlinie der Brennstoffzelle	7
2.3	Aufbau der Festoxid-Brennstoffzelle	7
2.3.1	Einzelzelle	7
2.3.2	Stack und System	10
2.4	Degradationsmechanismen der Festoxid-Brennstoffzelle	10
2.4.1	Degradation im Stack	11
2.4.2	Intrinsische Degradation der Zelle	11
2.5	Strategien zur Verringerung der SrZrO_3 -Bildung	14
2.5.1	Anpassung der Betriebsweise/Präparation der CGO-Schicht	14
2.5.2	Alternative Kathodenwerkstoffe	14
3	Stand der Technik	17
3.1	Leistung und Langzeitverhalten der Forschungszentrum Jülich Festoxid-Brennstoffzelle	17
3.2	SOFC-Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie	19
3.3	Strontiumdiffusion in CGO	20
4	Grundlagen	23
4.1	Diffusion in Festkörpern	23
4.1.1	Klassifizierung der Diffusionsmechanismen	24
4.1.2	Diffusionskinetik im Volumen und entlang innerer Grenzflächen	25
4.1.3	Analyse von Diffusionsprofilen	26
4.2	Korngrenzbreiten von Keramiken	29
4.3	Widerstandserhöhung durch eine blockierende SrZrO_3 - Zwischenschicht	31
4.3.1	Geometrisches Modell	31
4.3.2	Zeitskala	37
4.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	38
4.4.1	Hintergrund und Vorgehensweise	38
4.4.2	Ersatzschaltbild	38
4.4.3	Darstellung	39
4.4.4	Messdatenanalyse	40
4.5	Herstellungsmethoden dünner kristalliner Schichten	41
4.5.1	Magnetronputtern	41

4.5.2	Elektronenstrahlverdampfen	41
4.5.3	Molekularstrahlepitaxie	42
4.6	Materialanalysemethoden	42
4.6.1	Rasterelektronenmikroskopie	42
4.6.2	Transmissionselektronenmikroskopie	43
4.6.3	Röntgendiffraktometrie	44
4.6.4	Sekundärionenmassenspektrometrie	45
5	Alterung der Festoxid-Brennstoffzelle	47
5.1	Charakterisierte Zellen	47
5.2	Experimentelle Durchführung	48
5.2.1	Messaufbau	48
5.2.2	Elektrochemische Versuche	49
5.2.3	Analyse der Messdaten	50
5.3	Charakterisierung der Anfangsphase	51
5.3.1	Morphologie	51
5.3.2	Elektrochemie: Gesputterte CGO-Schicht	52
5.3.3	Elektrochemie: Elektronenstrahlverdampfte CGO-Schicht	53
5.3.4	Elektrochemie: Siebgedruckte CGO-Schicht	55
5.4	Ersatzschaltbild	58
5.5	Langzeitverhalten	59
5.5.1	Gesputterte CGO-Schicht	60
5.5.2	Elektronenstrahlverdampfte CGO-Schicht	61
5.5.3	Siebgedruckte CGO-Schicht	64
5.6	Diskussion	66
5.7	Zusammenfassung	74
6	Sr-Diffusion in CGO-Schichten	77
6.1	Probenherstellung	77
6.2	Experimentelle Durchführung	78
6.3	Charakterisierung der kristallinen Struktur der CGO-Schicht	79
6.3.1	Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie	79
6.3.2	Röntgendiffraktometrie	85
6.4	Sr-Korngrenzdiffusion in CGO	87
6.4.1	Diffusionsprofile	87
6.4.2	Anpassung der Diffusionsprofile	88
6.4.3	Effektiver Diffusionskoeffizient	89
6.4.4	Korngrenzdiffusionskoeffizient	90
6.5	Diskussion	93
6.6	Zusammenfassung	96
7	Widerstandzunahme durch die Bildung von SrZrO₃ auf dem Elektrolyten	97
7.1	Widerstandzunahme mit Zunahme der Querschnittbedeckung	97
7.1.1	Formalismus	98
7.1.2	Widerstandzunahme der Jülicher SOFC	100
7.1.3	Abhängigkeit von den geometrischen Parametern	102
7.2	Zeitlicher Verlauf der Widerstandzunahme	104
7.2.1	Formalismus	104
7.2.2	Degradationsverlauf	105
7.3	Diskussion	107

7.4 Zusammenfassung	113
8 Diskussion	115
9 Zusammenfassung	121
Anhang	125
A Herleitung Widerstand eines Punktkontakts	125
B Referenzmessung zur Impedanzspektroskopie	127
C Datenüberwachung SOFC-Betrieb	128
D Kennwerte der SOFC-Degradation	131
E CGO-Korngröße und CGO-Flächenanteil	133
F Kalibration absolute Sr-Konzentration	135
G Sr-Diffusionsprofile in CGO	136
Abbildungsverzeichnis	137
Tabellenverzeichnis	143
Abkürzungsverzeichnis	145
Literaturverzeichnis	147

1 Einleitung

Der Ausstoß von Treibhausgasen ist seit dem Kyoto-Protokoll der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen allgemein als Ursache der Klimaerwärmung anerkannt [1]. Der internationale Ausschuss zum Klimawandel (IPCC) hat in seinem Klimareport 2013 die Treibhausgasemissionen als die Ursache der Klimaerwärmung nochmals bestätigt [2]. Das im Jahre 2005 in Kraft getretene Kyoto-Protokoll beinhaltet den Beschluss der Reduktion der CO₂-Emission von 20 % im Jahre 2012 bezogen auf die CO₂-Emission im Jahre 1990. Darüber hinaus hat die EU 2011 die Roadmap 2050 verabschiedet. Diese beinhaltet die schrittweise Reduktion der Treibhausgasemission in der EU, bis hin zur Reduktion der CO₂-Emission um 80 % im Jahre 2050 bezogen auf die CO₂-Emission des Jahres 1990 [3].

Um diese Ziele zu verwirklichen hat die Bundesregierung unter anderem im Jahre 2000 das Erneuerbare-Energie-Gesetz beschlossen [4]. Dieses definiert Ziele für den Ausbau der Erneuerbaren Energien in Deutschland. Es ist ein schrittweiser Ausbau bis hin zu einem Anteil von 80 % Stromerzeugung durch Erneuerbare Energien im Jahre 2050 festgelegt. Zudem hat die Bundesregierung nach der Reaktor-katastrophe in Fukushima 2011 den Ausstieg aus der Kernenergie bis 2022 beschlossen, was in der Änderung des Atomgesetzes festgehalten ist [5].

Aus den Anforderungen der CO₂-Reduktion, dem Ausbau der Erneuerbaren Energien und dem Ausstieg aus der Kernenergie ergeben sich große Herausforderungen an die Energiebereitstellung in Deutschland. Neben der effizienten und CO₂-neutralen Umwandlung der Wind-, Sonnen- und Wasserenergie stellt vor allem die Handhabung der Residuallast eine technologische Schwierigkeit dar. Die Lastspitzen müssen über geeignete Energiespeicher abgefangen, sowie über eine Steuerung des Stromnetzes geregelt werden [6]. Ein Energiekonzept, das das Ziel der BRD der Einsparung von 55 % CO₂ bis 2030 ermöglichen kann, ist die Strombereitstellung durch Erneuerbare Energien, wobei der Energieüberschuss durch Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse genutzt wird [7, 8]. Der Wasserstoff wird über ein Pipelinennetz verteilt und in Brennstoffzellenfahrzeugen verwendet.

Brennstoffzellen sind Energiewandler, die die chemische Energie eines Brennstoffs in elektrische Energie mit einem hohen Wirkungsgrad direkt, das heißt ohne Wärme als Zwischenprodukt, umwandeln [9]. Diese elektrische Energie ist CO₂-neutral, falls der benötigte Brennstoff, wie Wasserstoff oder Methan, CO₂-neutral aus erneuerbaren Energien erzeugt wird. Neben Anwendungen im mobilen Sektor können Brennstoffzellen zudem auch im stationären Bereich zur dezentralen Strom- und Wärmebereitstellung eingesetzt werden [9]. Damit sind Brennstoffzellen eine Technologie, die einen wichtigen Baustein der zukünftigen Energieversorgung darstellen kann.

Eine Art der Brennstoffzelle ist die keramische Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC). Diese wird vor allem im stationären Bereich als Blockheizkraftwerk zur gleichzeitigen Nutzung des erzeugten Stroms und der erzeugten Wärme, sowie in mobilen Anwendungen als Bordstromversorgung in LKWs und in Form von Mikro-SOFCs in portablen Kleingeräten eingesetzt [10]. Die hohen Betriebstemperaturen von 600 - 1000 °C der SOFC begünstigen die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen, wodurch ein Systemwirkungsgrad von bis zu 90 % erzielt werden kann, wenn neben dem erzeugten Strom auch die Abwärme genutzt werden kann [10, S. 1308ff]. Der große Nachteil dieser komplexen keramischen Bauteile ist ihre anfällige mechanische Stabilität, weshalb der Einsatz der SOFC eher im stationären Bereich gegeben ist [10].

1.1 Motivation

Für die Anwendung einer Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) in einem Blockheizkraftwerk sind Standzeiten von mehr als 10 Jahren mit einer Leistungsabnahme in dieser Zeit von nicht mehr als 10 % gefordert. Das entspricht einer Leistungsabnahme von weniger als 0,1 % in 1.000 h. Im Forschungszentrum Jülich sind die Institute IEK-1, IEK-2, IEK-3 und ZAT seit 1995 an der Entwicklung robuster und leistungsfähiger SOFC-Stacks beteiligt [11, 12]. Als weltweit herausragende Ergebnisse sind zwei SOFC-Stack-Tests zu nennen, die eine bemerkenswerte Langzeitstabilität aufweisen.

Der im August 2007 gestartete 2-Zellen-Stack wird bei 700 °C mit einer konstanten Belastung von 0,5 A/cm² und einer Wasserstoffnutzung von 40 % bis heute (September 2014) betrieben. In diesen mehr als 61.000 h zeigt der Stack eine Leistungsabnahme von 0,7 %/1.000 h bei 0,5 A/cm² [13, 14]. Der im Dezember 2010 gestartete 4-Zellen-Stack hat im Vergleich zum vorher genannten Stack eine verbesserte Schutzschicht des Interkonnektors, einen anderen Interkonnektorstahl sowie eine dichte und nicht mehr poröse CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barriere zwischen der LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode und dem YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Elektrolyten. Dadurch konnte die Leistungsabnahme über eine Laufzeit von aktuell 33.000 h (September 2014) auf 0,2 %/1.000 h bei 0,5 A/cm² gesenkt werden (bei gleichen Betriebsbedingungen von 700 °C, 0,5 A/cm² und einer Wasserstoffnutzung von 40 %) [13, 14].

Dieses exzellente Ergebnis entspricht annähernd der geforderten Leistungsabnahme, die für eine Nutzung in einem Blockheizkraftwerk notwendig ist. Allerdings ist zu klären, wie diese Alterung im weiteren Betrieb von bis zu 10 Jahren verlaufen wird. Die hier genannten Stacks zeigen bisher eine quasilineare Spannungsabnahme. Von vorherigen Stacks mit anderen Komponenten ist bekannt, dass nach einer linearen Alterung eine beschleunigte, nichtlineare Alterung einsetzt [15, 16]. Daher ist zu klären zu welchem Zeitpunkt eine beschleunigte Alterung bei den aktuellen Stacks einsetzt, und wann dadurch die Leistung so stark absinkt, dass ein weiterer Betrieb nicht mehr sinnvoll ist.

1.2 Zielsetzung

Diese Arbeit hat die Zielsetzung die Degradationsmechanismen zu charakterisieren, die die Alterung von SOFC-Stacks auf lange Betriebszeiten von bis zu 10 Jahren beeinflussen können, und eine beschleunigte Leistungsabnahme verursachen können. Es werden die Zellen charakterisiert, aus denen der zuvor genannte Stack mit der Alterungsrate von 0,12 %/1.000 h besteht. Das sind anodengestützte Zellen mit einer Ni/YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Anode, einem YSZ-Elektrolyten, einer LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode und einer CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barrierschicht zwischen Elektrolyt und Kathode [13, 17].

Neben der mechanischen Stabilität der Zelle ist die chemische Stabilität der LSCF-Kathode ein entscheidender Faktor, der die Alterung der Zelle beeinflusst [18, 19]. Das Kathodenmaterial entmischt sich teilweise und bildet Fremdphasen. In der vorliegenden Arbeit ist der Fokus auf die Bildung von Strontium-zirkonat gelegt. Das SrZrO_3 bildet sich auf dem Elektrolyten aus dem Sr aus der LSCF-Kathode und dem Zr aus dem YSZ-Elektrolyten [20–23]. SrZrO_3 hat eine verschwindend geringe Sauerstoffionenleitfähigkeit [24] und blockiert damit die aktive Oberfläche des Elektrolyten. Zur Verhinderung der Bildung von SrZrO_3 ist die CGO-Barriere zwischen dem Elektrolyten und der Kathode aufgebracht. Diese verhindert den direkten Kontakt von LSCF und YSZ, Sr kann aber zu einem gewissen Anteil durch die CGO-Schicht zum Elektrolyten diffundieren und dort das blockierende SrZrO_3 bilden.

Schon während der Sinterung der Kathode bei Temperaturen von über 1.000 °C bildet sich SrZrO_3 [25, 26]. Über die Bildung von weiterem SrZrO_3 im Betrieb der Zelle sind keine Daten vorhanden. Daher ist eine Untersuchung der SrZrO_3 -Bildung in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und der Struktur der CGO-Schicht notwendig, um einer eventuellen beschleunigten Alterung durch diesen Effekt entgegenzuwirken.

In der vorliegenden Arbeit wird die Bildung von SrZrO_3 -Ausscheidungen und deren Einfluss auf den Widerstand der Zelle charakterisiert. Dazu wird zunächst die Korngrenzdiffusion von Sr in CGO für Temperaturen von 500 - 800 °C untersucht. Davon ausgehend wird in Abhängigkeit der kristallinen Struktur der CGO-Schicht und der Zeit die Menge des entstehenden SrZrO_3 berechnet. Es wird ein Modell entwickelt, dass den Einfluss des SrZrO_3 auf den Widerstand der Zelle abschätzt. Dadurch wird der zeitliche Verlauf zwischen der Bildung von SrZrO_3 und der Widerstandszunahme der Zelle bestimmt.

Der Einfluss von SrZrO_3 auf den Widerstand wird auch in Einzelzelltests charakterisiert. Es werden Zellen der oben genannten Zusammensetzung mit CGO-Schichten, die durch drei verschiedene Methoden aufgebracht wurden, über eine Laufzeit von bis zu 1.600 h bei erhöhter Temperatur und erhöhter Strombelastung untersucht.

Es wird eine Obergrenze der Laufzeit der hier charakterisierten Zellen, verursacht durch die Bildung des blockierenden SrZrO_3 , abgeschätzt. Neben der Temperatur ist der entscheidende Parameter dabei die kristalline Struktur der CGO-Schicht. Es werden Anforderungen an die Beschaffenheit und damit an die Präparation der CGO-Schicht aufgestellt um diesen Alterungseffekt zu minimieren.

1.3 Gliederung der Arbeit

Im folgenden Kapitel 2 sind die Funktionsweise und die Strom-/Spannungscharakteristik der Brennstoffzelle sowie der Aufbau und die Degradationsmechanismen der Festoxid-Brennstoffzelle erläutert. Des Weiteren sind Strategien aufgeführt, durch die die Bildung von SrZrO_3 verringert werden kann.

Kapitel 3 beinhaltet eine Übersicht über den derzeitigen Stand der Technik der Jülicher Festoxid-Brennstoffzelle. Außerdem wird ein Literaturüberblick über die Sr-Diffusion in CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Schichten sowie die Bildung von Strontiumzirkonat gegeben.

In Kapitel 4 werden weitere Grundlagen dargelegt. Es wird die Theorie der Diffusion in Festkörpern beschrieben. Es wird ein Modell für den Beitrag von SrZrO_3 zum Widerstand der Zelle entwickelt. Neben der Analysemethoden der elektrochemischen Impedanzspektroskopie werden auch Beschichtungsmethoden sowie Materialcharakterisierungsmethoden erläutert.

Kapitel 5 beinhaltet die Ergebnisse der Alterungsversuche der SOFCs. Es werden Zellen mit drei unterschiedlichen CGO-Schichten im Hinblick auf die Veränderungen der Kennlinie und der Impedanz charakterisiert.

In Kapitel 6 wird die Sr-Korngrenzdiffusion in CGO charakterisiert. Es werden CGO-Schichten mit verschiedener kristalliner Struktur präpariert. Die kristalline Struktur der CGO-Schicht wird mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Die Diffusionsprofile werden mittels Sekundärionenmassenspektrometrie bestimmt. Aus diesen Diffusionsprofilen wird der Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient in CGO für Temperaturen von 500 - 800 °C ermittelt.

Ausgehend von den Ergebnissen aus Kapitel 5 und 6 wird in Kapitel 7 der Einfluss von SrZrO_3 auf den Widerstand der Zelle charakterisiert. Mit dem entwickelten Modell wird der zeitliche Verlauf der Widerstandszunahme aufgrund einer SrZrO_3 -Bildung abgeschätzt. Der Einfluss auf die SrZrO_3 -Bildung durch die verschiedenen Zellparameter wird diskutiert.

In Kapitel 8 werden die erzielten Ergebnisse zusammengestellt, diskutiert und mit dem Stand der Technik verglichen. Es werden Ansätze genannt, durch die die SrZrO_3 -Bildung und der damit verbundene Widerstandsanstieg der SOFC verringert werden kann.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung in Kapitel 9.

2 Die Festoxid-Brennstoffzelle

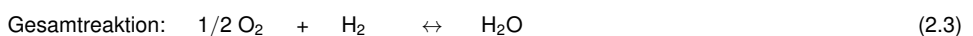
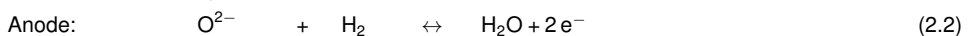
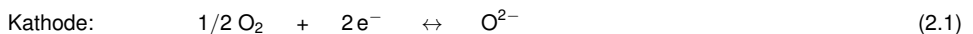
In diesem Kapitel wird die grundlegende Funktionsweise der Brennstoffzelle sowie der allgemeine Verlauf der Strom-/Spannungskennlinie erläutert. Weiterführend wird der Aufbau der in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) beschrieben. Im Anschluss wird ein Überblick über die bekannten Degradationsmechanismen dieser Zellen gegeben. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Charakterisierung der Widerstandszunahme der SOFC durch die Bildung von blockierenden SrZrO_3 -Ausscheidungen. Daher werden hier grundlegende Strategien aufgeführt, durch die die Bildung von SrZrO_3 verringert werden kann.

2.1 Funktionsweise der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind galvanische Zellen, die unter kontinuierlicher Zuführung eines Oxidationsmittels und eines Brennstoffs dessen chemische Energie direkt in elektrische Energie und Verlustwärme umwandeln [27–29]. In der Brennstoffzelle finden die Redoxreaktionen in zwei voneinander getrennten Bereichen statt. An der Anode wird der Brennstoff oxidiert, an der Kathode wird das Oxidationsmittel reduziert. Anode und Kathode werden durch den dazwischenliegenden Elektrolyten sowohl gasdicht separiert als auch elektronisch isoliert. Der Elektrolyt ist nur für eine Art der erzeugten Ionen durchlässig, abhängig von der Art der Brennstoffzelle. Aufgrund der Differenz des chemischen Potentials diffundieren die Ionen, für die der Elektrolyt durchlässig ist, auf die andere Seite, bis ein Gleichgewicht zwischen chemischen und elektrischen Potential erreicht ist. Dadurch entsteht eine nutzbare Spannung.

Werden Anode und Kathode über einen äußeren Stromkreis verbunden, so werden die an der Anode durch die Oxidation erzeugten Elektronen zur Kathode geleitet. Dort ermöglichen die Elektronen die weitere Reduktion des Oxidationsmittels. Beim Durchfließen des äußeren Stromkreises verrichten die Elektronen Arbeit, die in einem Verbraucher genutzt werden kann. Mit der Diffusion der Ionen durch den Elektrolyten besteht ein geschlossener Stromkreis. Auf der Seite, an der der oxidierte Brennstoff und das reduzierte Oxidationsmittel zusammentreffen, entsteht als Reaktionsprodukt Wasser. Durch die kontinuierliche Zuführung des Oxidationsmittels und des Brennstoffs wird der Strom aufrechterhalten und es kann kontinuierlich am Verbraucher Arbeit genutzt werden.

Abbildung 2.1 zeigt die Funktionsweise der Festoxid-Brennstoffzelle, hier im Betrieb mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und Wasserstoff als Brennstoff, sowie einem sauerstoffionenleitenden Elektrolyten. Die Gleichungen (2.1) bis (2.3) beschreiben die ablaufenden Reaktionen:



An der Kathode wird der Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen aus dem äußeren Stromkreis reduziert. Auf Grund der Partialdruckdifferenz des Sauerstoffs zwischen Kathode und Anode diffundieren die Sauerstoffionen durch den Elektrolyten zur Anode. Dort reagieren sie mit dem Wasserstoff zu Wasser unter der Abgabe von Elektronen an den äußeren Stromkreis. Da die Gase nicht vollständig umgesetzt werden, tritt

ein Teil der Gase, sowie das Produktwasser aus der Zelle aus. Die thermodynamisch maximale Spannung bei Normalbedingungen ($T^0 = 25\text{ °C}$, $p^0 = 1\text{ atm}$) ist das sogenannte Standardpotential U^0 :

$$U^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = -1,185\text{ V} \quad \text{bei gasförmigem Wasser} \quad (2.4)$$

Dabei ist $\Delta G^0 = -228,6\text{ kJ/mol}$ (bei gasförmigen Wasser) die Änderung der Gibbs Energie bei Standardbedingungen, z ist die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen und F die Faradaykonstante. Unter realen Bedingungen ist die sogenannte Nernstspannung U_N abhängig von der Temperatur T und den Partialdrücken p an Anode und Kathode die maximal nutzbare Spannung:

$$U_N(T, p) = U^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})^{\text{Anode}}}{p(\text{H}_2)^{\text{Anode}} \sqrt{p(\text{O}_2)^{\text{Kathode}}}} \right) \quad (2.5)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante. Bei der Verwendung von Luft und mit 3 % befeuchtetem Wasserstoff ergibt sich eine Nernstspannung bei 800 °C von $U_N = -1,06\text{ V}$. Diese maximale Spannung kann durch Leckagen noch weiter verringert werden. Bei geschlossenem Stromkreis sinkt die Spannung abhängig vom Strom, der durch den Verbraucher fließt.

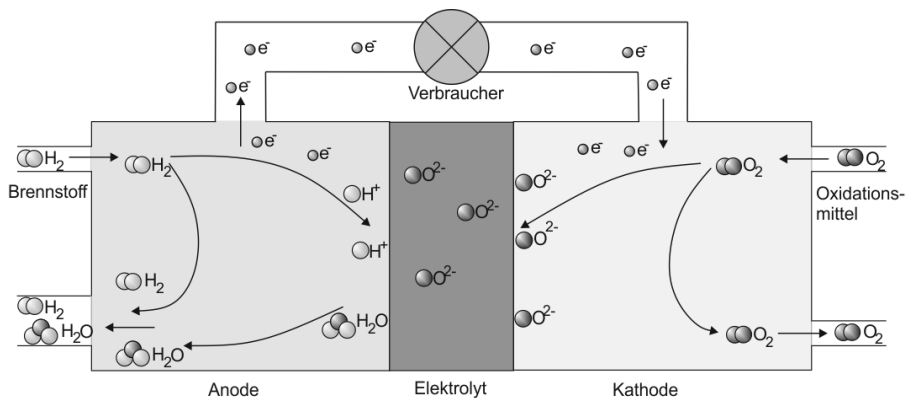


Abbildung 2.1: Funktionsweise der Festoxid-Brennstoffzelle

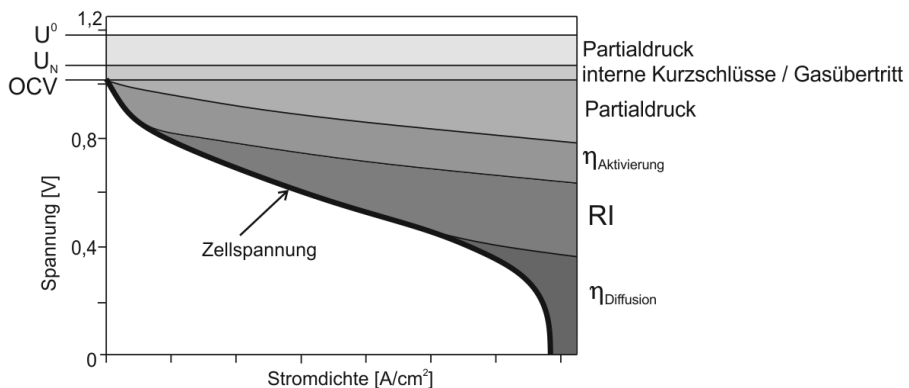


Abbildung 2.2: Strom-Spannungs-Kennlinie der Festoxid-Brennstoffzelle

2.2 Strom-/Spannungskennlinie der Brennstoffzelle

In Abbildung 2.2 ist der typische Verlauf der Strom-Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle gezeigt. Die thermodynamisch maximal nutzbare Spannung ist das Standardpotential U^0 . Durch verschiedene Verluste und in Abhängigkeit vom produzierten Strom verringert sich die an der Zelle abgreifbare Spannung. Im Leerlauf stellt sich die offene Zellspannung ein. Sie ist gegeben durch die Nernstspannung U_N , verringert durch interne Kurzschlüsse. Interne Kurzschlüsse können zum einen bestehen, wenn es zum direkten Übertritt der Gase durch den Elektrolyten kommt, und dadurch deren Energie nicht mehr nutzbar ist. Zum anderen kann der Elektrolyt eine geringe elektronische Restleitfähigkeit besitzen, wodurch die Zellspannung verringert wird.

Mit zunehmender Stromstärke steigt der Umsatz der Gase. Damit ändern sich die Partialdrücke, wodurch die druckabhängigen Verluste der Nernstspannung steigen. Diese Verluste sind im zweiten Term in Gleichung (2.5) enthalten. Ohm'sche Verluste $R \cdot I$ entstehen durch den ionischen Widerstand des Elektrolyten und auch zum geringeren Teil durch die elektronischen Widerstände von Anode und Kathode.

Die an der Anode und an der Kathode ablaufende Prozesse haben eine Aktivierungsenergie. Es stellt sich eine Stromdichte j in Abhängigkeit von der Aktivierungsüberspannung η_{Akt} gegeben durch die Butler-Volmer-Gleichung ein:

$$j = j^+ + j^- = j_0 \cdot \left\{ \exp \left(\alpha \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \eta_{Akt} \right) - \exp \left(- (1 - \alpha) \cdot \frac{zF}{RT} \cdot \eta_{Akt} \right) \right\} \quad (2.6)$$

Der Durchtrittsfaktor α gibt an, zu welchem Anteil die Hin-, beziehungsweise die Rückreaktion ablaufen. Die Austauschstromdichte j_0 ist die Stromdichte, wenn kein äußerer Strom anliegt, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Aktivierungsüberspannung $\eta_{Akt}(j)$ hat einen großen Einfluss bei kleinen Stromdichten, sie verursacht den steilen Abfall der Kennlinie bei kleinen Stromdichten. Bei großen Stromdichten kann es zur Unterversorgung der aktiven Bereiche mit den Edukten kommen. Wenn der Nachschub nicht ausreichend schnell geschieht kommt es zu Diffusionsüberspannungen $\eta_{Diffusion}$. Diese Unterversorgung kann zum dramatischen Absinken und damit zum Zusammenbruch der Zellspannung führen.

2.3 Aufbau der Festoxid-Brennstoffzelle

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften und die Materialien der einzelnen Schichten, aus denen die Festoxid-Brennstoffzelle besteht, sowie der Aufbau von Stacks und SOFC-Systemen erläutert.

2.3.1 Einzelzelle

Es werden die Eigenschaften der einzelnen Zellkomponenten und damit die Anforderungen an deren Werkstoffe erläutert. Dabei werden die Materialien beschrieben, die in dieser Arbeit verwendet werden.

2.3.1.1 Anode

Die Aufgabe der Anode ist es, den Brennstoff in den elektrochemisch aktiven Bereich zu transportieren, die Oxidation des Brennstoffes zu katalysieren, die entstehenden Elektronen in den äußeren Stromkreis abzuleiten und das entstehende Wasser aus der Zelle abzuführen. Daraus ergeben sich die folgenden Anforderungen an den Werkstoff der Anode [28]:

- Hohe katalytische Aktivität für die Oxidation des Brennstoffes
- Hohe elektronische Leitfähigkeit
- Geeignete Porosität für den Transport des Brennstoffes und des Produktwassers
- Chemische Stabilität in reduzierender Umgebung

- Chemische Kompatibilität mit dem Elektrolyten
- Geeigneter thermischer Ausdehnungskoeffizient

Anoden bestehen zumeist aus einem Keramik-Metall-Komposit (Cermet: Ceramic Metal Composit). Fast ausschließlich basieren die Materialien auf Nickel. Nickel ist eine Katalysator für die Wasserstoffreduktion und ist ein guter elektronischer Leiter. Eine poröse Anode aus Nickel alleine sintert unter Betriebstemperaturen von 800 °C [30, 31] und der thermische Ausdehnungskoeffizient α ist viel größer als der des meist verwendeten Elektrolytmaterials YSZ ($\alpha_{Ni} = 13,3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, $\alpha_{YSZ} = 10,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, im Bereich 30 - 1.000 °C [32]).

Um eine poröse Struktur aufrechtzuerhalten wird dem Ni das Elektrolytmaterial YSZ beigemischt. Die poröse Struktur aus Ni und YSZ ist thermomechanisch stabiler, da das YSZ bei Betriebstemperaturen von 800 °C kaum sintert [30, 31, 33]. Das YSZ-Skelett dient daher als Stabilisierung der porösen Struktur, in der das Ni nur noch geringfügig sintern kann. Außerdem kann durch das Hinzufügen von YSZ auch der thermische Ausdehnungskoeffizient an den Elektrolyten angepasst werden. Die Anoden der in dieser Arbeit verwendeten Zellen bestehen zu 55 m-%¹ aus NiO und zu 45 m-% YSZ [34].

2.3.1.2 Elektrolyt

Der Elektrolyt leitet die Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode. Dabei verhindert er den Austausch von Elektronen und Gasen. Der Werkstoff des Elektrolyten hat folgende Eigenschaften:

- Hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit
- Verschwindende elektronische Leitfähigkeit
- Hohe Gasdichtigkeit
- Hohe mechanische Stabilität
- Chemische Stabilität in reduzierender und oxidierender Atmosphäre
- Chemische Kompatibilität mit Anode und Kathode
- Geeigneter thermischer Ausdehnungskoeffizient

Das Standardmaterial für Elektrolyten ist Yttrium dotiertes Zirkoniumdioxid (YSZ: $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-\delta}$). Dieses Material erfüllt die oben genannten Anforderungen. Es hat eine Leitfähigkeit von 0,04 S/cm bei 800 °C, 0,015 S/cm bei 700 °C und 0,0045 S/cm bei 600 °C [35]. Dieser Elektrolyt ist bis zu Temperaturen von etwa 700 °C geeignet, darunter ist die ionische Leitfähigkeit zu gering um eine technisch ausreichende Leistungsdichte zu erreichen. Bei geringeren Temperaturen werden dotiertes Ceroxid ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$) oder Lanthangallate ($La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$) verwendet [36].

2.3.1.3 Kathode

Die Aufgabe der Kathode ist es, den Sauerstoff sowie die Elektronen aus dem äußeren Stromkreis zum elektrochemisch aktiven Bereich zu transportieren und dort die Oxidation des Sauerstoffs zu katalysieren. Daraus ergeben sich die folgenden Anforderungen an den Werkstoff der Kathode:

- Hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion
- Hohe elektronische Leitfähigkeit
- Gegebenenfalls Sauerstoffionenleitfähigkeit
- Geeignete Porosität für den Transport des Oxidationsmittels
- Chemische Stabilität in oxidierender Umgebung
- Chemische Kompatibilität mit dem Elektrolyten
- Geeigneter thermischer Ausdehnungskoeffizient

¹m-%: Massenprozent

Die zumeist verwendeten Kathoden bestehen aus Oxiden vom Perowskittyp mit der Struktur ABO_3 , siehe Abbildung 2.3. Diese haben eine hohe elektronische Leitfähigkeit und je nach Dotierung zudem auch eine gute ionische Leitfähigkeit. Durch die ionische Leitfähigkeit wird die Dreiphasengrenze von einem relativ schmalen Bereich nahe des Elektrolyten auf einen wesentlich größeren Bereich innerhalb der Kathode ausgeweitet [37].

Bei den verwendeten Perowskiten wird der A-Platz von La, Pr, Sm oder Gd besetzt und mit Ca, Sr, Ba substituiert. Der B-Platz wird von Mn, Cr, Fe, Co, Ni besetzt [19, 38]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Brennstoffzellen haben eine $\text{La}_{0,56}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) Kathode. Die Sauerstoffstöchiometrie δ und die damit verbundene Sauerstoffionenleitfähigkeit variiert mit den verwendeten Kationen und dem Sauerstoffpartialdruck [39–42].

2.3.1.4 Diffusionsbarriereschicht

Bei der Verwendung von LSCF-Kathoden und YSZ-Elektrolyten kann es durch diffusiven Transport der Kathodenkomponenten Sr und La zur Bildung von unerwünschten Verbindungen, wie ionisch schlecht leitendem Strontiumzirkonat oder Lanthanzirkonat, kommen [19, 38, 43–46]. Dadurch wird zum einen die Grenzfläche zwischen den beiden Schichten beeinflusst, zum anderen wird die Zusammensetzung der Kathode und des Elektrolyten verändert. Zur Verringerung dieser Reaktionen wird eine Barrierschicht zwischen Kathode und Elektrolyt platziert. Der Werkstoff der Barrierschicht muss den folgenden Anforderungen genügen:

- Geringer Transport (durch Verdampfen oder Diffusion) der mobilen Kationen der Kathode und des Elektrolyten
- Chemische Kompatibilität mit Elektrolyt und Kathode
- Hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit
- Chemische Stabilität in oxidierender Atmosphäre
- Geeigneter thermischer Ausdehnungskoeffizient

Die Diffusionsbarriere besteht meist aus CeO_2 , das zur Vergrößerung der ionischen Leitfähigkeit mit La, oder wie in der vorliegenden Arbeit mit Gd ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) dotiert ist. Abhängig vom Herstellungsverfahren werden porös gesinterte oder dicht aufgedampfte Schichten verwendet. Die Schichten sind möglichst dünn, um den ohmschen Widerstand der Zelle nicht zu erhöhen.

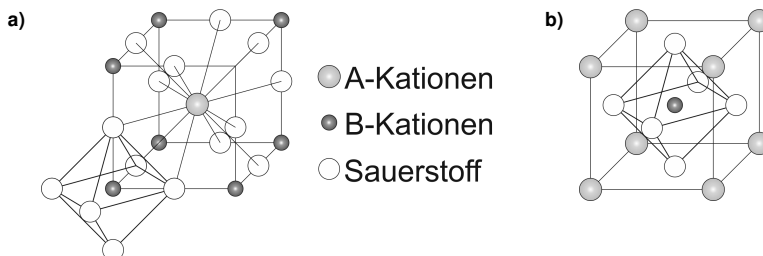


Abbildung 2.3: Aufbau der Perowskitstruktur ABO_3 ; a) Das A-Kation ist 12-fach koordiniert; b) Das B-Kation ist 6-fach koordiniert; Die Kristallstruktur ist kubisch, tetragonal oder orthorhombisch.

2.3.2 Stack und System

Um die von einer Brennstoffzelle erzeugte Leistung effizient nutzen zu können, bedarf es einem System aus mehreren Komponenten. Zunächst werden mehrere Zellen in Serie in einen Stack zusammengefasst, wodurch die Spannung erhöht wird, siehe Abbildung 2.4. Die Zellen werden abwechselnd mit Interkonnektoren gestapelt. Die Interkonnektoren bestehen meist aus Chromhaltigem Stahl, zum Beispiel Crofer22APU [47–49].

Der Interkonnector hat zum einen die Aufgabe der Bereitstellung und des Abtransports der Gase, und zum anderen die elektrische Kontaktierung zwischen Kathode und Anode benachbarter Zellen. Dabei muss ein Kurzschluss benachbarter Kathoden oder benachbarter Anoden sowie des Interkonnektors im Außenbereich verhindert werden. Die elektronische Isolierung geschieht mit einem Glaslot (zum Beispiel Ba-B-Ca-Al-Silikatglas [50]). Des Weiteren dichtet das Glaslot die im Außenbereich des Interkonnektors befindlichen Gasleitungen gegeneinander ab.

Die Interkonnektoren sind auf der Kathodenseite mit einer Schutzbeschichtung aus $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ [47–49] versehen um das Verdampfen von Cr aus dem Stahl zu verhindern, das in der Kathode schwere Schädigungen hervorruft. Auf diese Schutzschicht wird für eine bessere elektronische Kontaktierung zur Kathode eine Schicht basierend auf $\text{La}(\text{Mn,Cu,Co})\text{O}_3$ aufgebracht [47–49].

Die Zelle wird auf der Anodenseite mit einem Nickelnetz, auf der Kathodenseite mit in den Interkonnector eingelassenen Gasverteilerstegen kontaktiert. Der gesamte Stack wird durch äußere Führungsschienen durch Druck zusammengehalten.

SOFC-Systeme werden meist mit Methan oder Erdgas betrieben. Zunächst wird das Brenngas befeuchtet und entschwefelt. Dann wird es im Reformier zu Wasserstoff und CO umgewandelt, bevor es in den Stack geleitet wird. Die Abgase werden im Nachbrenner verbrannt und so deren Energie für die Erwärmung des Reformers oder des Stacks nutzbar gemacht. Die erzeugte Leistung wird in einem Wechselrichter in netztaugliche Wechselspannung umgewandelt.

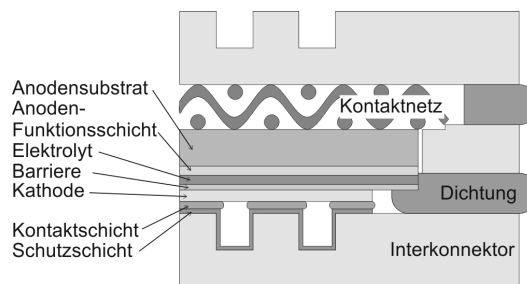


Abbildung 2.4: Forschungszentrum Jülich SOFC-Stack, nach [48].

2.4 Degradationsmechanismen der Festoxid-Brennstoffzelle

Die Verringerung der Leistungsfähigkeit einer Festoxid-Brennstoffzelle im Laufe der Zeit wird durch vielfältige Faktoren beeinflusst. Es wird unterschieden in Veränderungen, denen das Material ohne äußere Einflüsse unterliegt, die daher materialintrinsisch sind, und den Veränderungen, die durch äußere Faktoren, wie Brenngasverunreinigungen oder Peripheriebestandteile, die im realen Betrieb vorkommen, verursacht werden. Im Folgenden werden die einzelnen Faktoren dargelegt und ihr Einfluss auf die Leistungsdegradation eingeschätzt. Der Fokus liegt dabei auf den intrinsischen kathodenseitigen Veränderungen der hier verwendeten Materialien. Den intrinsischen Veränderungen unterliegt das Zellmaterial in jedem Fall, die Veränderungen aufgrund extrinsischer Faktoren können teilweise durch Veränderung des Betriebszustandes oder der Peripherie verringert werden.

2.4.1 Degradation im Stack

Im Betrieb der Zelle kommt es vor allem durch die Wechselwirkung mit Verunreinigungen zu Degradationseffekten. Diese Verunreinigungen können zum einen schon im Zellmaterial vorliegen, von außen durch die Gase in die Zelle eingetragen werden, oder durch den Kontakt mit dem Interkonnektor im Stack entstehen.

Kathode

Die Kathode bildet vor allem mit Cr, das aus dem Interkonnektorstahl verdampft, elektronisch isolierende Verbindungen auf der Kathodenoberfläche und innerhalb der Kathode, die die Stackleistung stark reduzieren [51–56]. Diese Cr-Verbindungen sind meist Cr_2O_3 oder SrCrO_4 . Durch geeignete Beschichtungen (zum Beispiel mit $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$) kann der Cr-Austrag aus dem Interkonnektor verhindert werden, und damit die Bildung der störenden Phasen unterbunden werden [47–49].

Auch Wasserdampf im Kathodengas kann Degradationen in der Kathode verursachen. Es wird von einer Reduktion des Sauerstoffaustauschkoeffizienten sowie einer SrO-Anreicherung auf der Kathodenoberfläche berichtet. Diese Veränderungen sind aber teilweise reversibel bei Verringerung des Wasserdampfes [57–59].

Anode

In der Anode liegen häufig schon Verunreinigungen wie Si und Aluminiumoxid vor [60–70]. Des Weiteren verursachen mit dem Gas eingebrachte Fremdstoffe wie Schwefel-/Chlor-Wasserstoffe und Phosphor [71–73] Degradationen. Die Fremdstoffe lagern sich vor allem an den aktiven Stellen ab, wodurch die Wasserstoffoxidation behindert wird.

Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen kann unter ungeeigneten Betriebsbedingungen (wie zu wenig Wasserdampf) Kohlenstoff gebildet werden, der sich in der Anode ablagert. Der Kohlenstoff kann nicht nur die aktiven Zentren blockieren, sondern bei großen Mengen auch den Ni/YSZ-Cermet durch eine Volumenausdehnung und Rissbildung sogar zerstören [19, 74, 75].

Konstruktionsteile des Stacks, Peripherie

Im Stack tragen neben den Degradationseffekten der Zelle vor allem die Veränderungen des Interkonnektors und des Glaslots zur Leistungsabnahme bei. Die Beschichtungen des Interkonnektors, die zum einen den elektronischen Kontakt verbessern und zum anderen den Austrag von Cr verhindern, können spröde werden und abplatzen [53].

Das Glaslot kann Risse bekommen, wodurch es zu Leckagen im Gasraum kommt und die offene Zellspannung abnimmt [53, 76, 77]. Durch den Eintrag von Fremdstoffen kann die elektronische Leitfähigkeit des Lotes erhöht werden, wodurch Leckströme zwischen den Zellen entstehen und die Zellspannung abnimmt.

2.4.2 Intrinsische Degradation der Zelle

Zu den intrinsischen Veränderungen gehören grundlegend die folgenden Mechanismen: Unter den Betriebsbedingungen kann es zu Kornwachstum im keramischen Gefüge kommen, wodurch die aktive Oberfläche und das Porenvolumen verringert wird. Das Material kann unter den reduzierenden/oxidierenden Bedingungen instabil sein, sich auf Grund eines Aktivitätsgradienten einer Komponente entmischen oder einer Phasenänderung unterliegen. Die ausgetragenen Komponenten aus einem Bestandteil der Zelle können sich an einer anderen Stelle niederschlagen und dort Fremdphasen bilden. Zwischen angrenzenden Schichten kann es zu Festkörperreaktionen kommen [19].

Zu den intrinsischen Veränderungen gehören grundlegend die folgenden Mechanismen [19]:

- Unter den Betriebsbedingungen kann es zu Kornwachstum im keramischen Gefüge kommen, wodurch die aktive Oberfläche und das Porenvolumen verringert wird.
- Das Material kann unter den reduzierenden/oxidierenden Bedingungen instabil sein, sich auf Grund eines Aktivitätsgradienten einer Komponente entmischen oder einer Phasenänderung unterliegen.

- Die ausgetragenen Komponenten aus einem Bestandteil der Zelle können sich an einer anderen Stelle niederschlagen und dort Fremdphasen bilden.
- Zwischen angrenzenden Schichten kann es zu Festkörperreaktionen kommen.

Innerhalb der Schichten liegen inhomogene Bedingungen vor, die Partialdrücke der Gase sind am Gaseinlass größer als am Auslass, die Temperatur ist an den elektrochemisch aktiven Bereichen höher und aufgrund des Stromflusses besteht ein Potentialgefälle über die Zelle. Diese lokalen Unterschiede können daher auch zu lokalen Veränderungen führen [19].

Im Folgenden werden die einzelnen Effekte für die jeweiligen Komponenten der Zelle erläutert und bewertet.

2.4.2.1 LSCF-Kathode

Die hier betrachtete $\text{La}_{0,56}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) Kathode ist ein komplexes Material aus vier Kationen verschiedener Oxidationsstufen. La bildet Ionen der dreiwertigen, Sr Ionen der zweiwertigen Oxidationsstufe. Co kommt vor allem als zweiwertiges Ion vor, das teilweise auch in den drei- und vierwertigen Zustand übergehen kann. Dasselbe gilt für Fe, dass sowohl zwei- und dreiwertig vorkommt und in den vierwertigen Oxidationszustand reduziert werden kann. Änderungen des Dotierungsniveaus beeinflussen die elektronische und ionische Leitfähigkeit und eventuell die katalytische Aktivität.

Wird aus dem LSCF La oder Sr ausgebaut, so sinkt die relative Ladung im A-Gitter. Die Ladungsneutralität des Gitters kann durch eine Ladungserhöhung des B-Gitters zu gewissen Teilen aufrecht erhalten werden, wenn die B-Kationen in die vierwertige Oxidationsstufe reduziert werden. Außerdem kann die Ladungsneutralität durch den Ausbau der Sauerstoffanionen aus dem Kristallgitter erreicht werden.

Der Ausbau von La oder Sr verursacht zudem aber auch eine Unterbesetzung des A-Gitters. Um die Perowskitstruktur aufrechtzuerhalten, müssen daher auch B-Kationen ausgebaut werden. Somit verursacht die Bildung von La_2O_3 - und SrO -Ausscheidungen zu gewissen Teilen auch immer Ausscheidungen von CoO , Fe_2O_3 oder CoFe_2O_4 .

Die Bildung von Fremdphasen wurde in Auslagerungsexperimenten von Pulvermischungen aus $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ -Materialien mit YSZ, oder von Proben, in denen die beiden Materialien in zwei Schichten in direkten Kontakt standen, untersucht. Ist im LSCF wenig oder gar kein Sr enthalten ($x < 0,3$), so bildet sich vor allem $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [23]. Bei einem Sr-Anteil von $x > 0,3$ bildet sich vermehrt SrZrO_3 [22, 23, 78]. Auch bei der Verbindung $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit Ca anstelle von Sr bildet sich ab einem Ca-Anteil von $x > 0,3$ entsprechend CaZrO_3 [23]. Mit der Bildung des $(\text{Sr}/\text{Ca})\text{ZrO}_3$ ist auch immer eine Bildung von CoFe_2O_4 verbunden [23].

Auch im Brennstoffzellenbetrieb ist die Bildung von Fremdphasen nachgewiesen. Es bilden sich SrO auf der Oberfläche der Kathode [21, 44, 79, 80] und SrZrO_3 auf dem Elektrolyten [25, 81, 82]. Durch die Abnahme von Sr wird das LSCF instabil und es bilden sich Co-reiche Phasen auf der Oberfläche der Kathode [80] und CoFe_2O_4 -Kristallite innerhalb der Kathode [83, 84].

Bei Kontakt des LSCFs mit der CGO-Diffusionsbarriere kommt es zur Ablagerung von Ce und Gd aus der CGO-Diffusionsbarriere im LSCF [85]. Während der Sinterung der Kathode kann eine Interdiffusionszone zwischen dem LSCF und dem angrenzenden CGO entstehen, in der alle sechs Kationen ineinander diffundieren [86].

2.4.2.2 CGO-Diffusionsbarriere

Abhängig von der Herstellungsmethode ergeben sich verschiedene Eigenschaften der Diffusionsbarriere. Anfänglich wurden Diffusionsbarrieren siebgedruckt und bei etwa 1.300 °C gesintert, bevor die Kathode aufgebracht wurde. Diese Schichten erfüllen in der Weise ihren Zweck, in dem selbst bei einer Laufzeiten von 5.200 h bei 750 °C kaum SrZrO_3 auf dem Elektrolyten entsteht [17].

Allerdings kommt es schon während der Sinterung der Kathode, bei Temperaturen von über 1.000 °C bei den porösen CGO-Schichten zur Bildung von SrZrO_3 zwischen dem Elektrolyten und der Diffusionsbarriere [19, 20, 26]. Sr kann in der Gasphase durch das offene Porenvolumen im CGO zum Elektrolyten gelangen und dort mit dem Zr aus dem YSZ SrZrO_3 bilden. Die ionische Leitfähigkeit von SrZrO_3 ist mindestens

drei Größenordnungen kleiner als die von YSZ [87]. Daher blockiert das SrZrO_3 teilweise die ionischen Leitungspfade, was zu einem erhöhten Widerstand der Zelle führt.

Zudem bildet sich während der Sinterung der CGO-Schicht eine Reaktionszone von YSZ und CGO zwischen diesen Schichten mit einer Breite von bis zu 3 μm [17, 87, 88]. Diese CGO/YSZ-Reaktionszone ist schlechter ionisch leitend als das YSZ oder das CGO alleine. Somit ist der Hauptkritikpunkt an diesen porösen und gesinterten Schichten die Bildung der schlecht leitenden Fremdphasen schon während der Herstellung und der damit erhöhte Widerstand dieser Zellen.

Eine weitere Herstellungsmethode ist das Aufbringen von dichten Schichten mittels gepulster Laserdeposition [88], Elektronenstrahlverdampfen oder Magnetronputtern [26]. Durch relativ niedrige Temperaturen beim Aufbringen der Schicht (etwa 800 °C) entsteht eine um zwei Größenordnungen dünnere Reaktionszone von YSZ und CGO zwischen diesen beiden Schichten von nur etwa 10 nm [25, 88]. Da die Kathode auch weiterhin bei Temperaturen von über 1.000 °C gesintert wird, kommt es auch hier zur Diffusion von Strontium durch das CGO und zur Bildung von SrZrO_3 auf dem Elektrolyten, allerdings in wesentlich geringerer Menge als bei siebgedruckten Schichten.

Daten zur Bildung von SrZrO_3 im Langzeitbetrieb der hier diskutierten Zellen sind in der Literatur kaum enthalten. Zumeist werden Werte aus relativ kurzen Laufzeiten (1.500 h bei 700 °C mit einer Spannungsabnahme von 5,7 %/1000 h [25]; 1.500 h bei 650 °C [88]; 4.400 h bei 650 °C [89]) diskutiert. Dabei wird die weitere Bildung von SrZrO_3 während dieser Laufzeiten nicht als eine entscheidende Degradationsursache eingeschätzt. Jedoch fehlen Daten um den Einfluss einer SrZrO_3 -Bildung bei relevanten Laufzeiten von bis zu 10 Jahren einschätzen zu können.

2.4.2.3 Elektrolyt

Intrinsische Degradationseffekte des Elektrolytmaterials YSZ haben im Betrieb der SOFC eine geringe Relevanz. Die YSZ-Elektrolyte sind abgesehen von Rissbildung durch äußere Effekte stabil. Wie zuvor beschrieben, kann es bei hohen Sintertemperaturen der CGO- und der LSCF-Schicht zur Fremdphasenbildung mit dem Zr aus dem YSZ kommen. Dadurch nimmt der Anteil von Zr im YSZ ab. Dies kann zum einen die Phasenstabilität und zum anderen die ionische Leitfähigkeit beeinträchtigen [90–95]. Bei den hier verwendeten dünnen Elektrolyten (von etwa 10 μm) ist deren Beitrag zum Widerstand der Zelle gering. Daher werden sich kleinere Leitfähigkeitsänderungen des YSZ's kaum auf die Zelleistung auswirken.

2.4.2.4 Anode

Die entscheidenden Veränderungen während des Betriebs in einer Ni/YSZ Cermetanode sind struktureller Art. Das sind zum einen mikroskopisches Kornwachstum und zum anderen makroskopische Rissbildung. Vor allem während der thermischen Zyklisierung kann es aufgrund einer Reoxidation des Nickels zu mechanischen Spannungen in der Anode kommen. Das NiO beansprucht mehr Raum im Ni/YSZ-Gefüge als das Ni, sodass es zur irreversiblen Volumenausdehnung kommt. Dadurch stehen die Anode sowie der Elektrolyt unter mechanischer Spannung. Im Extremfall kann es zu Rissen im Elektrolyten und damit zum Versagen der Zelle kommen.

Nicht nur während der thermischen Zyklisierung oder eines Gaslecks kann es zur Reoxidation des Ni kommen, sondern auch an den Stellen, an denen der Sauerstoffpartialdruck erhöht ist, nahe des Elektrolyten und in Richtung des Brenngasauslasses. So kann es bei hoher Strombelastung und hoher Brenngasnutzung lokal zur Bildung von NiO kommen. Dadurch wird nicht die mechanische Struktur strapaziert, sondern auch die Leistungsfähigkeit vermindert.

Bei Betriebstemperaturen um 800 °C sintern die YSZ-Körner kaum [30, 96, 97], allerdings kommt es zur Vergrößerung der Nickelpartikel. Dadurch verringert sich die aktive Fläche der Dreiphasengrenze [97–102] und es verschlechtert sich die Verbindung der Nickelpartikel untereinander, wodurch der elektronische Transport verringert wird [103]. Das YSZ-Skelett hat dabei einen stabilisierenden Effekt, da es die Nickelsinterung behindert, und somit eine poröse Struktur aufrechterhält [31, 97, 101].

2.5 Strategien zur Verringerung der SrZrO_3 -Bildung

Der in dieser Arbeit charakterisierter Alterungseffekt ist die Bildung von Strontiumzirkonat durch Sr aus der LSCF ($\text{La}_{0,56}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode und Zr aus dem YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Elektrolyten, die zum Großteil durch die CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barrierschicht verhindert wird. In diesem Kapitel wird diskutiert, wie die SrZrO_3 -Bildung unterbunden werden kann. Dies kann zum einen durch eine Anpassung des Aufbaus oder der Betriebsweise der Zellen mit den genannten Materialien und zum anderen durch die Verwendung anderer Materialien geschehen.

2.5.1 Anpassung der Betriebsweise/Präparation der CGO-Schicht

Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit im Detail diskutiert, ist die kristalline Struktur der CGO-Schicht für die Bildung von SrZrO_3 maßgeblich. Das heißt eine möglichst dicke und dichte Schicht mit einem geringen Volumenanteil von Korngrenzen verringert die SrZrO_3 -Bildung.

Eine Verringerung der Betriebstemperatur verringert die SrZrO_3 -Bildung, da sie thermisch aktiviert ist. Die Diffusion von Sr durch die CGO-Barriere nimmt mit der Temperatur zu. Auch die Reaktionskinetik für die Bildung von SrZrO_3 aus den Ionen ist bei höheren Temperaturen erhöht. Das heißt niedrigere Temperaturen können die Bildung von SrZrO_3 minimieren.

Bei Temperaturen unterhalb von 600 °C haben die eingesetzten Materialien, der YSZ-Elektrolyt und die LSCF-Kathode, eine verschlechterte Performance, sodass andere Werkstoffe für diese Temperaturen geeigneter sind.

2.5.2 Alternative Kathodenwerkstoffe

Im Folgenden werden alternative Kathodenmaterialien diskutiert, die für den Betrieb mit einem YSZ-Elektrolyten und einer CGO-Barrierschicht bei Temperaturen von 600 - 800 °C einsetzbar sind. Anforderungen an diese Kathodenwerkstoffe sind eine vergleichbare Leistungsfähigkeit wie das Standardmaterial LSCF. Das beinhaltet die Aktivität für die Sauerstoffreduktion, sowie die elektronische und ionische Leitfähigkeit, eine größere Stabilität bezüglich der Entmischung und Tendenz zur Fremdphasenbildung als LSCF, beziehungsweise die Abwesenheit von Sr, oder anderen Dotierung, die zur Bildung von ionisch blockierenden Phasen führen können.

Des Weiteren ist der thermische Ausdehnungskoeffizient α der Kathodenwerkstoffe zu beachten. Für LSCF liegt α bei $17,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ (30 - 1.000 °C) [39], was wesentlich größer ist als der thermische Ausdehnungskoeffizient von YSZ ($10,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, 30 - 1.000 °C [32]) und der von CGO ($12,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, 30 - 1.000 °C [32]). Andere Perowskite haben einen noch größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, was zu mechanischen Spannungen und im schlimmsten Fall zum Versagen der Zelle führen kann.

Eine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit sowie eine Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Kathode kann auch durch die Zugabe von ionenleitenden Materialien wie zum Beispiel CGO zum eigentlichen Kathodenwerkstoff erreicht werden.

2.5.2.1 Perowskite

2.5.2.1a) Zusammensetzung

Die in der Literatur zumeist diskutierten Kathodenwerkstoffe sind Perowskite, ABO_3 , wobei der A-Platz von einem Lanthanoid und/oder einem Erdalkalimetall, der B-Platz von einem Übergangsmetall besetzt wird ($(\text{Ln}, \text{EA})\text{MO}_3$, Ln = Lanthanoide = La - Yb; EA = Erdalkalimetalle = Ca, Sr, Ba; M = Übergangsmetalle = Mn, Fe, Co, Ni, Cu), siehe Übersichtsartikel [104–107]. Der A-Platz wird zumeist von La und Sr besetzt. Durch die teilweise Substitution von La^{3+} mit dem zweiwertigen Sr^{2+} wird die elektronische Leitfähigkeit erhöht.

Die Stabilität der Perowskite bezüglich Entmischung wird durch zwei Eigenschaften der eingesetzten Elemente beeinflusst: Die Valenz und der Radius des jeweiligen Ions. In Abbildung 2.5a) ist eine Übersicht über die Oxidationszustände sowie die Radien der verwendeten Kationen gezeigt. Die Erdalkalime-

talle Ca, Sr und Ba kommen in der zweiwertigen Oxidationsstufe vor. Der Radius ihrer Kationen nimmt mit zunehmender Ordnungszahl zu (148 pm, 158 pm, 175 pm, jeweils in der 12-fachen Koordination). Die Übergangsmetalle Mn, Co, Fe und Ni kommen vor allem in der zweiwertigen, teilweise auch in der drei- und vierwertigen Oxidationsstufe vor. Die Tendenz zu den höheren Oxidationsstufen nimmt von Ni bis Mn zu. Die Kationenradien dieser vier Übergangsmetalle nimmt mit der Ordnungszahl tendenziell ab, und für das jeweilige Element mit zunehmender Oxidationsstufe ab. Die Radien liegt bei 67 - 81 pm. Die Lanthanoide liegen meist in der dreiwertigen Oxidationsstufe vor, können teilweise auch zwei- und vierwertig sein. Abgesehen von La (87 pm) nimmt der Kationenradius der Lanthanoide mit der Ordnungszahl ab (Ce: 148 pm, Gd: 125 pm).

Ausgehend von diesen beiden Eigenschaften können folgende Schlussfolgerungen bezüglich der Stabilität gegenüber Entmischung der Perowskite mit den verschiedenen Dotierungen getroffen werden.

2.5.2.1b) Instabilität gegenüber Entmischung

Die Perowskite mit La und Sr auf dem A-Platz und einem Übergangsmetall auf dem B-Platz $(\text{La,Sr})\text{MO}_3$, $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ werden in der Reihenfolge Mn, Fe, Co, Ni aufgrund der abnehmenden Tendenz zu höheren Oxidationszuständen der Übergangsmetalle instabiler [104]. Durch die teilweise Substitution des La^{3+} mit Sr^{2+} ist die Ladung im A-Gitter gegenüber der für die Perowskitstruktur erforderlichen +3, verringert. Die Ladungsneutralität des Kristallgitters muss durch eine teilweise Reduktion des Übergangsmetalls auf dem B-Platz in die vierwertige Oxidationsstufe, oder durch einen Ausbau von Sauerstoff aus dem Gitter erfolgen. Da Mn in die vierwertige Stufe übergehen kann, ist $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ stabil. Für Ni besteht keine vierwertige Oxidationsstufe, somit muss in $(\text{La,Sr})\text{NiO}_3$ die Ladungsneutralität im Kristallgitter durch einen Ausbau von Sauerstoff oder von Sr erfolgen. Damit ist $(\text{La,Sr})\text{NiO}_3$ tendenziell am instabilsten gegenüber Entmischung.

Die Ladungsverringerng des A-Gitters durch den Einbau von Sr kann durch die Substitution von La durch andere vierwertige Lanthanoide kompensiert werden, wie zum Beispiel durch die Substitution mit Pr [104]. Der Ausbau eines Kations aus dem Perowskitgitter verursacht eine Unterstöchiometrie, die zur Instabilität des Gitters führt, was dann den Ausbau einer weiteren Komponente zur Folge hat. So führt zum Beispiel der Ausbau von Sr zu einer Unterbesetzung des A-Gitters. Diese Unterbesetzung kann zum Teil durch den Ausbau von Sauerstoff kompensiert werden, führt aber auch zum Ausbau von Kationen aus dem B-Gitter und damit zur Bildung von Fremdphasen bestehend aus den B-Kationen.

Auch der Größenunterschied der Kationen beeinflusst die Stabilität des Perowskitgitters. Die Lanthanoide (abgesehen von Lanthan) und Übergangsmetalle haben untereinander jeweils einen ähnlichen Radius und können daher prinzipiell gegeneinander ausgetauscht werden. Die drei Erdalkalimetalle unterscheiden sich hingegen stark in ihren Radien (Ca 148 pm, Sr 158 pm, Ba 175 pm). Ca und Sr werden beide jeweils zusammen mit einem Lanthanoid auf dem A-Platz eingesetzt. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ zeigt allerdings ab einem Ca-Anteil von $x > 0,3$ einen Ausbau von CaO, was dem Ausbau von SrO der Sr-haltigen Verbindung entspricht [23]. Da das Ba relativ groß ist, wird es eher zusammen mit Sr auf dem A-Platz eingesetzt [104]. Generell ist eine Unterstöchiometrie des A-Gitters vorteilhaft für die Stabilität [23, 104, 106].

2.5.2.1c) Leistungsfähigkeit als Kathode

Im Vergleich der Perowskite mit einer B-Platz-Besetzung von Mn, Fe oder Co lassen sich die folgenden Verhältnismäßigkeiten herstellen. Graphisch dargestellt sind sie in Abbildung 2.5b). Die Manganite haben unter diesen drei Verbindungen die höchste Stabilität, die höchste elektronische Leitfähigkeit, aber die geringste ionische Leitfähigkeit [104]. Zudem haben sie eine geringere Aktivität für die Sauerstoffreaktion als die Kobaltite und Ferrite [104]. Die Kobaltite haben die größte ionische Leitfähigkeit, allerdings die geringste Stabilität und die geringste elektronische Leitfähigkeit. Außerdem haben die Kobaltite den größten thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) [104]. Ferrite haben eine höhere elektronische Leitfähigkeit als Kobaltite und einen geringeren TEC als Kobaltite [104]. Für die B-Platz-Besetzung eignet sich daher am besten eine Dotierung sowohl mit Co als auch mit Fe, wie es auch schon im LSCF der Fall ist. Eine

Dotierung von $y = 0,2$ ist eine geeignete Wahl für $(\text{Ln}, \text{EM})\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$.

Bezüglich der Erdalkalimetallbesetzung auf dem A-Platz wird neben dem Sr sowohl Ca, als auch Ba eingesetzt. Beispielsweise wird $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ in Sauerstofftrennmembranen verwendet [104]. BSCF ist stabil gegenüber Entmischung [104], hat eine hohe ionische Leitfähigkeit [104], aber einen großen TEC von $20 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ($50 - 1.000^\circ\text{C}$) [108] und ist instabil mit CO_2 und Wasser [104].

Die Verwendung verschiedener Lanthanoide auf dem A-Platz sollte aufgrund der Ähnlichkeit vergleichbare Kathodeneigenschaften zeigen. Lanthanoide mit multiplen Valenzen wie $\text{Pr}^{3+/4+}$ können in Kombination mit Sr^{2+} die elektronische Leitfähigkeit erhöhen [104, 109]. Generell ist die elektronische Leitfähigkeit maximal für einen Anteil des Erdalkalimetalls auf dem A-Platz im Bereich von $x = 0,3 - 0,5$ [104].

2.5.2.1d) Zusammenfassung

Für die hier diskutierten Perowskitmaterialien lassen sich folgende Kernaussagen identifizieren. LSM hat die größte Stabilität gegenüber Entmischung, aber die schlechteste ionische Leitfähigkeit und Aktivität gegenüber Sauerstoffreduktion. LSC hat die beste Leitfähigkeit und Aktivität für die Sauerstoffreduktion, aber die schlechteste Stabilität gegenüber Entmischung und einen großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Bezüglich der B-Platz-Dotierung stellt die Verwendung von Fe und Co einen geeigneten Kompromiss dar. Eine Unterstöchiometrie auf dem A-Platz erhöht die Stabilität gegenüber Entmischung.

2.5.2.2 Andere Materialien

Abgesehen von Perowskiten werden Werkstoffe mit Perowskit-ähnlichen Strukturen als mögliche Kathoden diskutiert. Diese Strukturen sind Doppel-Perowskite ($\text{A}^{3+}\text{A}^{2+}\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$) oder Ruddlesen-Popper Phasen ($\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$). Von den Doppel-Perowskiten zeigen $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5$ [104, 110] und $\text{SmBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_5$ exzellente Kathodeneigenschaften [104, 111]. Verbindungen wie $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ zeigen geeignete Eigenschaften als SOFC-Kathode [19]. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ hat eine höhere ionische Leitfähigkeit und ist stabiler als LSCF [106, 112]. Die Mischung von CGO mit $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_4$, dass eine Ruddlesen-Popper Struktur hat, zeigt gute Kathodeneigenschaften [106, 113].

2.5.2.3 Fazit

Neben exotischeren Werkstoffen, für die noch keine Langzeitdaten bestehen, sind derzeit keine echten Alternativen zu dem inzwischen weit verbreiteten LSCF vorhanden. LSCF-Kathoden stellen einen geeigneten Kompromiss zwischen den leistungsstarken, aber reaktiven LSC-Kathoden und den stabilen, aber nicht so leistungsstarken LSM-Kathoden dar. Die Bildung von SrZrO_3 in Verbindung von LSCF mit einem YSZ-Elektrolyten kann durch eine geeignete Präparation der CGO-Barriere minimiert werden.

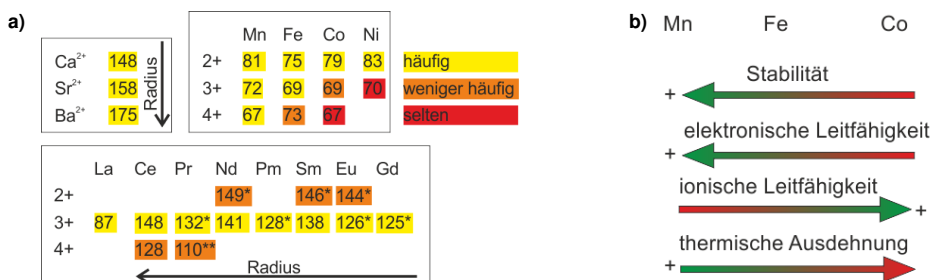


Abbildung 2.5: a) Ionenradius der Kationen, die in der Perowskitstruktur als Kathoden verwendet werden [114, S. 2002-2005]. Für die angegebenen Erdalkalimetalle und Lanthanoide sind die Werte für eine 12-fache Koordination angegeben, für die Übergangsmetalle für eine 6-fache Koordination. Die Werte der Lanthanoide, die mit * gekennzeichnet sind, entsprechen den Werten der 9-fachen Koordination, der mit ** gekennzeichnete Wert, der 8-fachen Koordination.

b) Eigenschaften eines Perowskiten ABO_3 unter Variation des B-Kations mit Mn, Fe oder Co.

3 Stand der Technik

In diesem Kapitel wird ein Überblick über den Stand der Technik gegeben. Es werden die Eigenschaften und die Leistungsfähigkeit der in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Zellen erläutert. Es werden Impedanzuntersuchungen dieser Zellen vorgestellt. Es wird ein Überblick über die Kenntnisse der Sr-Diffusion in CGO und der damit verbundenen Strontiumzirkonatbildung gegeben.

3.1 Leistung und Langzeitverhalten der Forschungszentrum Jülich Festoxid-Brennstoffzelle

Als Grundlage der in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen, wird in diesem Kapitel der aktuelle Stand der Technik der im Forschungszentrum Jülich in Zusammenarbeit der Institute IEK-1, IEK-2, IEK-3 und ZAT entwickelten SOFCs dargelegt. Wie in der Einleitung 1.1 erläutert, werden im Forschungszentrum Jülich SOFC-Stacks mit hervorragendem Leistungs- und Langzeitverhalten hergestellt. Neben dem schon seit 61.000 h (7,3 Jahre, September 2014) laufenden Stack mit einer Alterung von 0,7 %/1.000 h zeigt vor allem der seit 33.000 h (3,8 Jahre, September 2014) laufenden Stack eine exzellente Spannungsabnahme von 0,2 %/1.000 h [13, 14]. Beide Stacks werden bei 700 °C mit einer konstanten Belastung von 0,5 A/cm² und einer Wasserstoffnutzung von 40 % betrieben.

Die in diesen Stacks verwendeten Zellen bestehen aus einer Ni/YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Anode, einem YSZ-Elektrolyten, einer LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode und einer CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barrierschicht zwischen Elektrolyt und Kathode [13, 17]. Der einzige Unterschied der Zellen ist die Präparation der CGO-Schicht. Im länger laufenden Stack wurde diese mittels Siebdruck aufgebracht und gesintert, sie ist daher porös, im zweiten Stack wurde sie mittels Magnetronputtern aufgebracht und ist daher dicht.

Abbildung 3.1 zeigt die Entwicklung der Leistungsfähigkeit der im Forschungszentrum Jülich hergestellten Zellen. Die beste Leistung wird mit Zellen mit einem 1 - 2 µm dünnen Elektrolyten und einer LSC Kathode erzielt. LSC-Kathoden führen allerdings aufgrund einer geringeren Stabilität zu einer höheren Degradation als die LSCF-Kathoden [104]. Für Zellen mit einem dünnen Elektrolyten bestehen zudem noch keine Langzeitdaten über die Stabilität.

Für die Zellen mit LSCF-Kathoden und einem 7 - 10 µm dünnen Elektrolyten bestehen drei Varianten der CGO-Barrierschicht. Dies sind siebgedruckte oder durch Elektronenstrahlverdampfen oder Magnetronputtern abgeschiedene Schichten. Die Leistung der Zellen steigt in der genannten Reihenfolge. Damit sind derzeit Zellen mit einem 7 - 10 µm dünnen Elektrolyten, einer LSCF-Kathode und einer über Magnetronputtern abgeschiedenen CGO-Schicht die leistungsfähigsten Zellen, die auch die beste Langzeitstabilität zeigen.

Die Unterschiede in der Leistungsdichte der Zellen mit verschiedenen präparierten CGO-Schichten wird vor allem durch zwei Aspekte beeinflusst. Das sind die Bildung einer YSZ/CGO-Reaktionszone und die Bildung von SrZrO_3 , beides schon während der Präparation der Zellen. Die Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht werden vor der Applikation der Kathode bei 1.300 °C gesintert. Dabei entsteht eine etwa 3 µm breite YSZ/CGO-Reaktionszone, die schlechter leitend ist als YSZ und CGO alleine [17, 87, 88]. Aufgrund der Porosität dieser CGO-Schichten kommt es außerdem schon während der Sinterung der Kathode bei 1.080 °C

zur Bildung von SrZrO_3 [20, 25, 26, 81, 82].

Bei der Abscheidung der CGO-Schicht durch Elektronenstrahlverdampfen und Magnetronspattern wird die Zelle nur auf etwa 800 °C erhitzt. Die Reaktionszone von YSZ und CGO ist hier wesentlich dünner, nur etwa 10 nm [25, 88]. Da diese CGO-Schichten dicht sind, ist die Bildungsrate von SrZrO_3 durch die Diffusion von Sr durch das CGO bestimmt, wodurch bei diesen Zellen wesentlich weniger SrZrO_3 während der Sinterung der Kathode gebildet wird, als bei Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht. Daher haben die Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht von Anfang an einen größeren Widerstand und damit eine schlechtere Leistungsdichte als die Zellen mit elektronenstrahlverdampfter oder gesputterter CGO-Schicht. Die Zellen mit gesputterter CGO-Schicht haben eine etwas bessere Leistungsdichte als die Zellen mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht. Dies wird durch die Kristallinität der CGO-Schicht verursacht.

Bezüglich der Bildung von SrZrO_3 ist bekannt, dass bei porösen CGO-Schichten während der Kathodensinterung bei Temperaturen von über 1.000 °C einzelne SrZrO_3 -Körner auf dem Elektrolyten entstehen [20, 25, 26, 81, 82]. Für elektronenstrahlverdampfte [26, 81] und magnetrongesputterte [25, 26, 115] Schichten kann keine SrZrO_3 -Bildung während der Sinterung der Kathode mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) im Rasterlektronenmikroskop (REM) festgestellt werden. Dabei ist anzumerken, dass die Auflösung von EDX im REM eventuell zu gering ist um sehr geringe Mengen an SrZrO_3 zu detektieren. Bezüglich der Bildung von SrZrO_3 gibt es kaum Langzeitdaten. Für Magnetrongesputterte CGO-Schichten kann mittels EDX im REM keine Zunahme an SrZrO_3 in 1.500 h bei 700 °C und 0,8 A/cm² festgestellt werden [25].

Drei Dissertationen, die am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entstanden sind und die im Forschungszentrum Jülich hergestellte Zellen charakterisieren, enthalten interessante Erkenntnisse. In der Dissertation von Leonide [116, 117] wurde ein am KIT entwickeltes Impedanz-Analyseverfahren, die Verteilungsfunktion

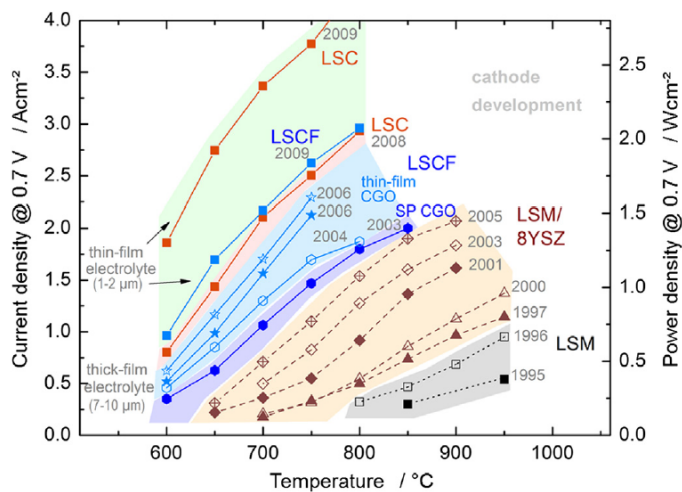


Abbildung 3.1: Stromdichte und Leistungsdichte bei 0,7 V der im Forschungszentrum Jülich hergestellten SOFCs mit verschiedenen Kathoden, entnommen aus [13]. Alle Zellen haben eine Ni/YSZ Anode und einen YSZ-Elektrolyten. Die Kathoden sind LSM ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$), LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) und LSC ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$). Bei den Zellen mit LSCF und LSC Kathoden ist eine CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barriere zwischen Kathode und Elektrolyt aufgebracht. Diese ist entweder siebgedruckt und porös (screen printed CGO) oder über PVD-Methoden (Magnetronspattern oder Elektronenstrahlverdampfen) aufgebracht (thin-film CGO) und daher dicht. Die dickeren YSZ-Elektrolyten sind über Vakuumschlickerguss aufgebracht, die dünneren über Magnetronspattern.

der Relaxationszeiten (DRT: Distribution of Relaxation Times), auf die Jülicher SOFCs angewendet. Mit Hilfe der DRT kann der Anteil der Komponenten der SOFC am Gesamtwiderstand der Zelle bestimmt werden. Ausgehend von diesem DRT-Modell wurde in der Dissertation von Endler-Schuck [118–120] die Degradation der einzelnen Komponenten der Jülicher SOFCs charakterisiert. In der Dissertation von Becker [121] wurde unter anderem die Entmischung der Kathode als Degradationsursache der Jülicher SOFC untersucht.

3.2 SOFC-Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie

Die in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Zellen des Forschungszentrums Jülich wurden schon in drei Dissertationen sowie den daraus entstandenen Veröffentlichungen mittels Impedanzspektroskopie untersucht [82, 116–122]. Allerdings wurden dabei alle Impedanzspektren bei offener Zellspannung aufgenommen, was keinen realen Betriebszustand der Zelle darstellt.

Becker [121] hat die Zellen mit siebgedruckter und mit gesputterter CGO-Schicht mittels Kennlinie und Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken charakterisiert. Es wurde kein detailliertes Ersatzschaltbild entwickelt. Es wurde lediglich die Degradation des ohmschen Widerstandes und des Polarisationswiderstandes der Zellen mit siebgedruckter und mit gesputterter CGO-Schicht charakterisiert.

Leonide hat in seiner Dissertation ein Ersatzschaltbild für die Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht durch die Analyse der Impedanzspektren mittels der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten entwickelt [116, 117, 122]. Es wurden Impedanzspektren bei verschiedenen Temperaturen, Sauerstoffpartialdrücken auf der Kathode sowie Wasserdampfpartialdrücken auf der Anode aufgenommen. Auffällig ist die Variation des Brenngases über die Variation des Wasserdampfanteils. Die Charakterisierung erfolgte zu großen Teilen bei $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,65$, was einen unüblichen Betriebszustand der SOFC darstellt.

Das von Leonide entwickelte Ersatzschaltbild besteht aus 5 Prozessen. Prozess R_{1C} mit einer Resonanzfrequenz von 0,3 - 10 Hz wird für niedrige Sauerstoffpartialdrücke der Sauerstoffdiffusion in der Kathode zugeschrieben. Prozess R_{2C} mit einer Resonanzfrequenz von 2 - 500 Hz wird dem Sauerstoffoberflächen-austausch und der Sauerstoffionendiffusion im LSCF zugeordnet. Leonide konnte drei Prozesse der Anode zuordnen. Prozess R_{1A} bei 4 - 10 Hz entspricht der Gasdiffusion im Anodensubstrat. Prozess R_{2A} und R_{3A} bei 0,2 - 3 kHz und 3 - 5 kHz werden durch die Gasdiffusion und den Ladungstransfer in der Anodenfunktionsschicht verursacht. Bei den hier vorliegenden Betriebsbedingungen hat die Anode gegenüber der Kathode den größeren Anteil am Polarisationswiderstand.

Ausgehend von dem Ersatzschaltbild von Leonide hat Endler-Schuck die Degradation der einzelnen Widerstände der Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht charakterisiert [118–120]. Die Zellen wurden bei offener Zellspannung gealtert und nur während der Messung der Kennlinien und Impedanzspektren etwa alle 5 h belastet. Es wurden Zellen bei jeweils einer konstanten Temperatur von 600, 750 und 900 °C und konstanten Luftstrom auf der Kathode gealtert. Die Anodengaszusammensetzung wurde für die Charakterisierung zwischen einem niedrigen und einem hohen Wasserdampfanteil in Wasserstoff ($p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}) = 0,95/0,05; 0,4/0,6$) und einem Betrieb mit $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0,5/0,5$ variiert. In diesen Veröffentlichungen wurden keine Kennlinien gezeigt. Bei Endler-Schuck wird der Anode der größte Anteil an den Polarisationswiderständen zugeschrieben, wie auch schon bei Leonide. Zu Anfang des Zellbetriebs entspricht die Anode bei 900 °C 90 % des Polarisationswiderstandes.

Abgesehen von den drei genannten Dissertationen sind nur wenige Veröffentlichungen zur Charakterisierung von SOFCs mit LSCF-Kathode durch Impedanzspektroskopie vorhanden. In [123, 124] werden ähnliche SOFCs über die Variation der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks durch Aufnahme der Impedanzspektren bei verschiedenen Überspannungen charakterisiert. Es werden bis zu vier Prozesse identifiziert, aber nicht näher klassifiziert und es wird auch kein Ersatzschaltbild aufgestellt. In [123] kann eine Zunahme des ohmschen sowie des Polarisationswiderstandes mit abnehmendem Sauerstoffpartial-

druck festgestellt werden. In [124] kann bei hohen Stromdichten ein zusätzlicher Prozess der Sauerstoffreduktion in der Kathode zugeordnet werden.

In [125–127] können bei symmetrischen Zellen aus einem CGO-Elektrolyten und einer LSCF- beziehungsweise einer LSC-Kathode unter Variation der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks zwei Prozesse im Impedanzspektrum bei offener Zellspannung identifiziert werden. In [127] kann für die Alterung dieser Zellen eine Zunahme des Polarisationswiderstandes bei einem konstanten ohmschen Widerstand festgestellt werden.

3.3 Strontiumdiffusion in CGO

In der Literatur sind nur wenige Daten zur Sr-Diffusion in CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) zu finden. Abbildung 3.2 zeigt die veröffentlichten Diffusionskoeffizienten für Sr-Volumen- sowie Sr-Korngrenzdiffusion in CGO. Für die Korngrenzdiffusion ist nur ein Wert bei 1200 °C gegeben. Für Temperaturen von 1.000 - 1.400 °C sind einige Daten vorhanden. In dem Review-Artikel von Knibbe [19] sind Diffusionskoeffizienten für Sr-Volumendiffusion in CGO bei 850 °C von $10^{-25} \text{ cm}^2/\text{s}$ und bei 700 °C von $10^{-28} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben.

Eine Abschätzung in Abschnitt 4.1.3 gibt einen Grenzwert für den experimentell minimal bestimmbaren Diffusionskoeffizienten an. Aufgrund von experimentellen Beschränkungen ist eine Bestimmung von Diffusionskoeffizienten, die kleiner als $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ sind, mit Tracermethoden kaum möglich. Da dieser Grenzwert bei Knibbe weit unterschritten ist, und da Angaben über die experimentellen Bedingungen, unter denen die Werte in [19] zu Stande gekommen sind, fehlen, besteht ein gewisser Zweifel an diesen Werten.

Diffusion ist ein thermisch aktivierter Prozess. Der Diffusionskoeffizient \tilde{D} hängt über die Arrheniusgleichung mit der Temperatur T und der Aktivierungsenergie E_a zusammen:

$$\tilde{D} = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.1)$$

Dabei ist D_0 der Vorfaktor und R die allgemeine Gaskonstante. Für die Literaturwerte der Volumendiffusion lässt sich dieser thermisch aktivierte Zusammenhang in Abbildung 3.2 erkennen. Der Fit der aufgeführten Literaturwerte unter Vernachlässigung der Werte bei 850 und 700 °C aufgrund der oben genannten Zweifel ergibt den folgenden Zusammenhang:

$$\tilde{D}_{\text{Vol}} = 1,3 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{5,1 \text{ eV}}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (3.2)$$

Für die Korngrenzdiffusion ist der Verlauf des Diffusionskoeffizienten schwierig abzuschätzen, da nur ein Wert bei 1.200 °C bekannt ist. Bei 1.200 °C ist demnach der Korngrenzdiffusionskoeffizient 5 Größenordnungen größer als der der Volumendiffusion. Es ist anzunehmen, dass die Aktivierungsenergie für Korngrenzdiffusion geringer ist, als die für Volumendiffusion. Ein Verhältnis von 0,8 ist beispielhaft für die Kationdiffusion in verschiedenen dotiertem ZrO_2 gegeben [128]. Damit wird der Unterschied zwischen Volumen- und Korngrenzdiffusion mit sinkender Temperatur größer. Das bedeutet auch, dass mit sinkender Temperatur im Verhältnis mehr Sr entlang der Korngrenzen als durch das Volumen diffundiert. Für die Gesamtmenge an Sr, die durch eine CGO-Schicht pro Zeiteinheit diffundiert, ist dabei allerdings der Anteil der Korngrenzen am Gesamtvolumen entscheidend (siehe auch Kapitel 4.1) sowie die Löslichkeit von SrO im CGO.

Die charakteristische Diffusionslänge im Volumen Δz ist abhängig vom Volumendiffusionskoeffizienten \tilde{D}_{Vol} und der Diffusionsdauer t gegeben durch:

$$\Delta z = 2 \sqrt{\tilde{D}_{\text{Vol}} t} \quad (3.3)$$

Tabelle 3.1 zeigt die aus den Literaturwerten extrapolierten Diffusionslängen im Volumen für verschiedene Temperaturen in einem Jahr. Bei 800 °C ergibt sich eine Diffusionslänge im Volumen von 3 nm in einem Jahr

und bei 600 °C von weniger als 1 nm. Für Temperaturen unterhalb von 800 °C ist die Diffusion innerhalb des Volumens damit nicht mehr nachzuweisen und daher vernachlässigbar. Einzig die Korngrenzdiffusion ist neben der Löslichkeit von SrO in CGO relevant.

Da nur die Korngrenzdiffusion für Temperaturen unterhalb von 800 °C zum Diffusionsprozess beitragen ist der entscheidende Faktor für die Sr-Menge, die durch eine CGO-Schicht diffundieren kann, der Anteil der Korngrenzen am Gesamtvolumen (siehe auch Kapitel 4.1). Das bedeutet, die Präparation und damit die kristalline Struktur der CGO-Schicht ist der bestimmende Faktor für die Sr-Diffusion und damit die Bildung von blockierendem SrZrO_3 .

In [88] ist die Vorzugsdiffusion von Sr in CGO über Korngrenzen sehr eindrucksvoll dargestellt. Es werden SOFCs mit einer dichten $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO10) Barrierschicht, die über gepulste Laserdeposition abgeschieden wurde, untersucht. Nach der Sinterung der Kathode bei 1.100 °C von 2 h ist SrZrO_3 auf dem YSZ entstanden. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie wird festgestellt, dass sich das SrZrO_3 genau unterhalb von Korngrenzen des CGOs gebildet hat. Dabei beginnt die Bildung von SrZrO_3 zunächst an den Stellen, an denen eine Korngrenze des CGOs auf dem YSZ endet [88]. Von dort aus breitet sich das SrZrO_3 auf der Grenzfläche zwischen YSZ und CGO aus. Die so gebildeten SrZrO_3 -Körner bedecken etwa 40 % der Grenzfläche nach der Präparation. Während des Betriebs der Zelle für 1.500 h bei 650 °C und 0,75 A/cm² ändert sich die Menge an SrZrO_3 , die hier mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie eingeschätzt wird, nicht [88].

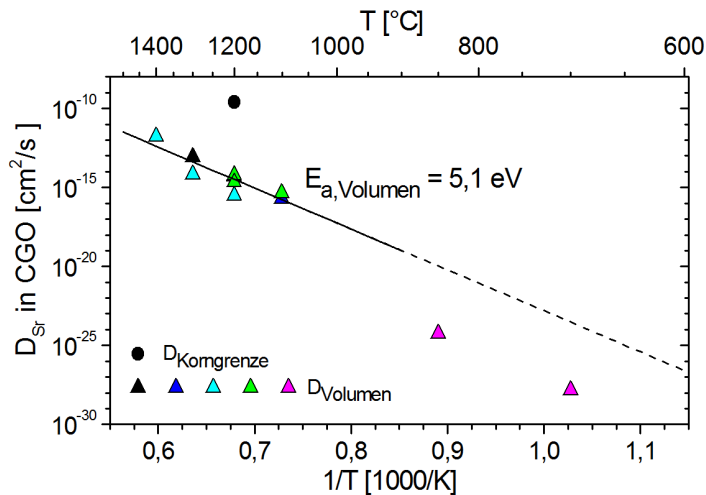


Abbildung 3.2: Diffusionskoeffizient von Sr in CGO; Literaturwerte für Korngrenzdiffusion [129] und Volumendiffusion [19, 85, 129, 130]. Eingetragen ist auch die Arrheniusanpassung der Volumendiffusion.

Tabelle 3.1: Extrapolierter Diffusionskoeffizient aus [19, 85, 129, 130] für Sr-Volumendiffusion in CGO und charakteristische Diffusionslänge nach einem Jahr

T [°C]	\tilde{D}_{Vol} [cm ² /s]	Δz 1 Jahr [nm]
1000	$6 \cdot 10^{-18}$	280
900	$1 \cdot 10^{-19}$	40
800	$9 \cdot 10^{-22}$	3
700	$3 \cdot 10^{-24}$	0,2
600	$3 \cdot 10^{-27}$	0,006

4 Grundlagen

In diesem Kapitel werden über das vorangegangene Kapitel hinaus die Grundlagen vorgestellt, die für diese Arbeit notwendig sind. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Charakterisierung von Diffusionsphänomenen. Daher werden hier die Grundlagen zur Beschreibung der Diffusion in Festkörpern aufgestellt. Es wird ein Modell entwickelt, mit dem die Widerstandzunahme einer Festoxid-Brennstoffzelle abgeschätzt werden kann, die durch ionisch isolierendes Strontiumzirkonat zwischen der CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barrierschicht und dem YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Elektrolyten entsteht. Eine in dieser Arbeit verwendete experimentelle Methode, die elektrochemische Impedanzspektroskopie, wird erläutert. Des Weiteren werden Methoden der Herstellung dünner kristalliner Schichten, sowie der Materialcharakterisierung beschrieben.

4.1 Diffusion in Festkörpern

Besteht in einem System ein inhomogenes chemisches Potential μ_i einer Spezies i , so besteht ein Teilchenfluss \vec{j}_i entlang des Gradienten des chemischen Potentials $\nabla\mu_i$ um das chemische Potential zu homogenisieren und damit die Gibbs-Energie des Systems zu minimieren. Dieser Zusammenhang wird durch die allgemeine Transportgleichung beschrieben:

$$\vec{j}_i = -L_i \cdot \nabla\mu_i \quad (4.1)$$

Dabei ist L_i der sogenannte Transportkoeffizient. Ist ein Gradient in der Konzentration ∇c_i die Ursache der Diffusion, so kann die allgemeine Transportgleichung (4.1) in das 1. Fick'sche Gesetz überführt werden:

$$\vec{j}_i = -\tilde{D}_i \cdot \nabla c_i \quad (4.2)$$

Die Proportionalitätskonstante \tilde{D}_i ist der effektive Diffusionskoeffizient. Die Tilde verdeutlicht, dass hier keine Prozesse für verdünnte Lösungen betrachtet werden, sondern Prozesse, in denen eine hohe Konzentration vorliegt. Der Diffusionskoeffizient ist über die Konzentration c_i und die Aktivität a_i mit dem Transportkoeffizienten L_i verknüpft:

$$\tilde{D}_i = L_i \cdot \frac{R T}{c_i} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \right) \quad (4.3)$$

Ursachen für die Diffusion in Festkörpern sind Konzentrations- oder Aktivitätsunterschiede einer Spezies innerhalb einer Phase oder zwischen angrenzenden Phasen. Die Kinetik der Diffusion ist allein durch den Transportkoeffizienten L_i bestimmt. Dieser ist allerdings in heterogenen oder Kompositsystemen eine gemittelte Größe, da verschiedene Diffusionspfade bestehen können. Eigendiffusion kann durch Verwendung von Isotopen (zum Beispiel ^{18}O oder geeignete radioaktive Isotope), die Diffusion von Fremdphasen kann direkt durch Einbringen der entsprechenden Spezies untersucht werden [131–133].

4.1.1 Klassifizierung der Diffusionsmechanismen

Die Diffusion in realen Festkörpern mit Grenzflächen wie Korngrenzen oder Oberflächen kann prinzipiell entlang dreier Pfade ablaufen, siehe Abbildung 4.1.

4.1.1.1 Volumendiffusion

Im Kristallinneren können sich Teilchen entweder über Gitterleerstellen oder über Zwischengitterplätze fortbewegen. Im reinen Kristall im chemischen Gleichgewicht können zwei Arten von Fehlordnungsgleichgewichten vorliegen. Schottky-Fehlordnungen entstehen, wenn ein Kation sowie ein Anion ihre Gitterplätze verlassen, zwei unbesetzte Gitterplätze hinterlassen, und sich an einer anderen Stelle anlagern. Dies geschieht vor allem nahe Grenzflächen. Das sind innere und äußere Oberflächen, Korngrenzen und Phasengrenzen. In Kröger-Vink-Notation bedeutet dies:

$$A_A^x + K_K^x = V_A^{Z'} + V_K^{Z\bullet} + A + K \quad (4.4)$$

Ein Anion A auf einem Aniongitterplatz (Index A) ohne eine relative Ladung (hochgestellter Index x) und ein Kation K auf einem Kationgitterplatz (Index K) ohne eine relative Ladung (hochgestellter Index x) gehen über in eine Leerstelle V im Aniongitter (Index A) mit Z relativen negativen Ladung (hochgestellter Index Z'), eine Leerstelle V im Kationengitter (Index K) mit Z relativen positiven Ladung (hochgestellter Index $Z\bullet$) sowie einem Anion A und einem Kation K auf einem nichtregulären Gitterplatz. Frenkel-Fehlordnungen entstehen, wenn ein Kation seinen regulären Gitterplatz verlässt und einen Zwischengitterplatz (Index i) besetzt:

$$K_K^x + V_i^x = V_K^{Z'} + K_i^{Z\bullet} \quad (4.5)$$

Dabei entsteht eine Leerstelle im Kationengitter, die Z -fach negativ geladen ist, sowie ein mit einem Kation besetzter Zwischengitterplatz, der Z -fach positiv geladen ist. Sogenannte Anti-Frenkel-Fehlordnungen entstehen, wenn ein Anion seinen regulären Gitterplatz verlässt und einen Zwischengitterplatz besetzt:

$$A_A^x + V_i^x = V_A^{Z\bullet} + A_i^{Z'} \quad (4.6)$$

Diese Fehl- und Leerstellen können durch das Gitter wandern, was einem Transport des jeweiligen Teilchens entspricht. Dieser Hopping-Mechanismus ist der langsamste der aufgeführten Transportprozesse. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Fehlstellen können durch Verunreinigungen sowie Dotierungen beeinflusst, beziehungsweise eingestellt werden.

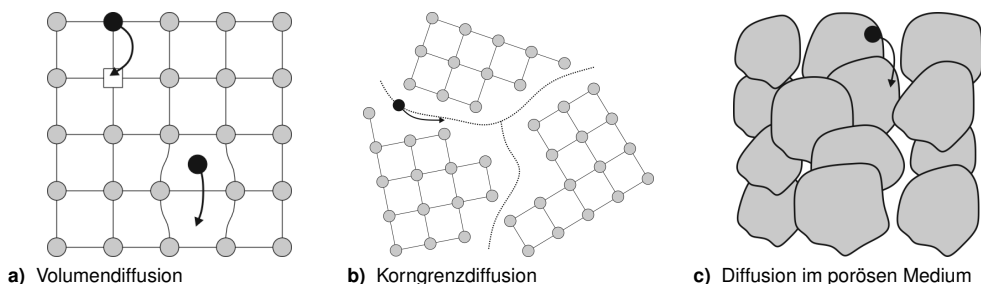


Abbildung 4.1: Diffusion in Festkörpern, Einteilung in drei Mechanismen; die Transportgeschwindigkeit nimmt von links nach rechts zu.

4.1.1.2 Korngrenzdiffusion

Schnellere Diffusion findet entlang innerer und äußerer Grenzflächen statt. Im Vergleich zum Kristallgitter besteht hier eine geringere Dichte sowie teilweise freie Bindungen, wodurch die diffundierende Spezies schwächer gebunden und damit mobiler ist. Der Diffusionskoeffizient für Korngrenzdiffusion kann viele Größenordnungen größer sein als der für Volumendiffusion. Bei der Diffusion von Sr durch $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ unterscheiden sie sich um 5 Größenordnungen bei 1200 °C [129] (siehe auch Abbildung 3.2). Dieser Unterschied nimmt mit abnehmender Temperatur weiter zu.

4.1.1.3 Diffusion im porösen Medium / entlang Oberflächen

Der Transport im porösen Medium ist wesentlich schneller als in den vorherigen beiden Fällen. Hier findet der Transport vor allem in der Gasphase in Form von Verdampfung und späterer Kondensation an einer anderen Stelle statt. Daneben kann der Transport auch wie oben entlang der Grenzflächen geschehen. Abbildung 4.2 zeigt die Diffusionskoeffizienten für Selbstdiffusion von fcc-Metallen entlang der drei Diffusionspfade. Der Unterschied im Wert und in den Aktivierungsenergien wird deutlich. Die Diffusion entlang Oberflächen verläuft am schnellsten. Der Diffusionskoeffizient für Oberflächendiffusion ist etwa eine Größenordnung größer als der der Korngrenzdiffusion. Die Aktivierungsenergie ist vergleichbar. Der Volumendiffusionskoeffizient ist bei der Schmelztemperatur etwa drei Größenordnungen kleiner als der Korngrenzdiffusionskoeffizient. Die Aktivierungsenergie der Volumendiffusion ist wesentlich größer als die der Korngrenzdiffusion, sodass der Unterschied der Diffusionskoeffizienten mit sinkender Temperatur weiter zunimmt.

4.1.2 Diffusionskinetik im Volumen und entlang innerer Grenzflächen

In dieser Arbeit wird die Diffusion in dichten Schichten untersucht. Daher wird die Kinetik für die Diffusion im Volumen und entlang innerer Grenzflächen näher klassifiziert. Wie im vorangehenden Abschnitt erläutert, bestehen in realen Festkörpern ohne Porenvolumen zwei Diffusionspfade: 1. Transport durch die Volumenphase und 2. Transport entlang Grenzflächen mit einem gegenüber dem Volumen vergrößertem Diffusionskoeffizienten. Daher setzt sich der effektive Diffusionskoeffizient \tilde{D} aus zwei Anteilen zusammen, aus dem Volumendiffusionskoeffizient \tilde{D}_{Vol} und dem Diffusionskoeffizienten für die Korngrenzdiffusion \tilde{D}_{Korng} .

Die Kinetik der Diffusion in dichten Festkörpern wurde von Harrison an Hand der mittleren Diffusionslänge im Volumen $\sqrt{\tilde{D}_{\text{Vol}} \cdot t}$ in drei Regimes eingeteilt [134, 135]. Diese sind abhängig vom Volumendiffusionskoeffizienten \tilde{D}_{Vol} und der Diffusionsdauer t , sowie dem mittleren Abstand d der Korngrenzen, die die schnellen Diffusionspfade darstellen, siehe Abbildung 4.3.

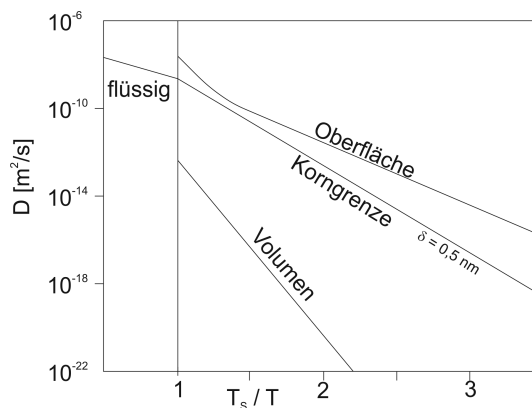


Abbildung 4.2: Selbstdiffusion in fcc-Metallen; Diffusionskoeffizienten für Volumendiffusion, Korngrenzdiffusion, Oberflächendiffusion und Diffusion in der Flüssigphase, nach [136].

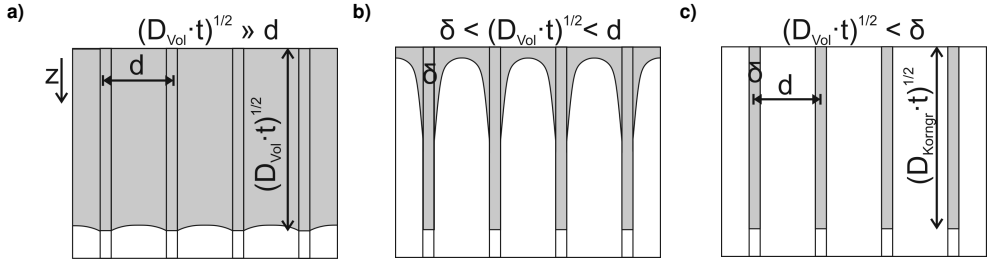


Abbildung 4.3: Klassifizierung der Diffusionskinetik nach Harrison [134, 135], hier veranschaulicht in einem Modell mit parallelen Korngrenzen der Breite δ und konstantem Kornabstand d ; die Hauptdiffusionsrichtung z verläuft hier von oben nach unten; **a)** Diffusion im Volumen und entlang der Korngrenzen ist vergleichbar schnell; **b)** Nahe der Oberfläche trägt Volumendiffusion bei, mit zunehmendem Abstand überwiegt die Korngrenzdiffusion; **c)** Diffusion findet nur entlang Korngrenzen statt.

Regime A: $\sqrt{\tilde{D}_{Vol} \cdot t} \gg d$

Ist die mittlere Diffusionslänge im Volumen wesentlich größer als der mittlere Abstand der Körner d , so diffundiert die Spezies nicht nur senkrecht zur Quelle, das heißt in Abbildung 4.3a) in z -Richtung, sondern auch in x -/ y -Richtung. Damit kann die Spezies benachbarte Korngrenzen überwinden und durch mehrere Körner diffundieren, was zu einem Konzentrationsausgleich zwischen den Diffusionspfaden führt. Es bildet sich ein Diffusionsprofil, in dem beide Bereiche geometrisch gewichtet beitragen. Dies ist der Fall bei hohen Temperaturen, langen Auslagerungszeiten, kleinen Körnern und wenn die Diffusionskoeffizienten \tilde{D}_{Vol} und \tilde{D}_{Korng} ähnliche Werte haben.

Regime B: $\delta < \sqrt{\tilde{D}_{Vol} \cdot t} < d$

Die mittlere Diffusionslänge im Volumen ist größer als die Korngrenzbreite δ , aber kleiner als der mittlere Abstand der Körner d . Die Korngrenzbreite δ ist typischerweise in der Größenordnung von 1 nm [137, 138], siehe Abschnitt 4.2. Die Diffusion im Volumen ist wesentlich langsamer als die Diffusion entlang der Korngrenzen. Es kommt nicht zum Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Pfaden. Von der Oberfläche aus diffundiert nur ein geringer Teil ins Volumen. Nahe der Quelle ist der Anteil der Volumendiffusion groß und nimmt mit zunehmender Diffusionslänge ab. In weiterer Tiefe wird das Diffusionsprofil nur von der Korngrenzdiffusion bestimmt.

Regime C: $\sqrt{\tilde{D}_{Vol} \cdot t} < \delta$

Die Diffusion im Volumen ist nahezu unterdrückt, die Spezies diffundiert ausschließlich entlang der Korngrenzen. Dies ist der Fall wenn der Korngrenzdiffusionskoeffizient wesentlich größer als der Volumendiffusionskoeffizient ist, sowie für große Körner, niedrige Temperaturen und kurze Auslagerungsdauern.

4.1.3 Analyse von Diffusionsprofilen

In Auslagerungsexperimenten stellt sich abhängig von der Diffusionsdauer t ein Konzentrationsprofil $c(\vec{x}, t)$ der diffundierenden Spezies ein. Die Kombination des 1. Fick'schen Gesetzes (4.2) mit der Kontinuitätsgleichung (4.7) ergibt den Zusammenhang zwischen der zeitlichen und räumlichen Änderung der Konzentration, bekannt als das 2. Fick'sche Gesetz (4.8).

$$\nabla \vec{j} = - \frac{\partial}{\partial t} c(\vec{x}, t) \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\vec{x}, t) = \tilde{D} \cdot \Delta c(\vec{x}, t) \quad (4.8)$$

Hierbei wird angenommen, dass der Diffusionskoeffizient \tilde{D} unabhängig von der Konzentration ist. Damit ist \tilde{D} räumlich invariant, und somit verschwindet der Gradient $\nabla \tilde{D}$. Für die Auswertung von Diffusionsprofilen, muss das 2. Fick'sche Gesetz (4.8), für die gegebenen Randbedingungen gelöst werden.

In dieser Arbeit werden Diffusionsprofile mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS, siehe Abschnitt 4.6.4) bestimmt. Dabei wird die Verteilung der Elemente innerhalb aufeinander folgender dünner Schichten, parallel zur Probenoberfläche (x -/ y -Richtung) mit zunehmenden Abstand z zur Oberfläche, bestimmt. So entsteht ein Profil der mittleren Elementkonzentration $C(z, t)$ in Abhängigkeit vom Abstand z zur Probenoberfläche und der Diffusionsdauer t :

$$C(z, t) = \frac{1}{\Delta x \Delta y} \int \int c(\vec{x}, t) dx dy \quad (4.9)$$

In den Experimenten lagen die folgenden Randbedingungen vor:

- Auf der zu untersuchenden Probe befindet sich eine Schicht, die als Diffusionsquelle dient. In dieser Schicht besteht ein großer Vorrat der diffundierenden Spezies und deren Konzentration C_{Oberfl} bleibt über die Versuchsdauer innerhalb dieser Schicht konstant. An der Oberfläche der eigentlich zu untersuchenden Probe stellt sich eine konstante Konzentration C_0 ein, die von der Konzentration in der Quellschicht C_{Oberfl} verschieden ist.
- Die Probe besteht aus parallelen, säulenartigen Körnern, wie in den REM-Aufnahmen der CGO-Schichten in Abschnitt 6.3.1 zu erkennen ist. Damit kann die Diffusion mit dem Modell der gleichmäßig verteilten, parallelen Korngrenzen beschrieben werden.
- Die Auslagerungsdauer wurde abhängig von der Temperatur so gewählt, dass die diffundierende Spezies nicht bis zum gegenüberliegenden Rand der Probe gelangt. Damit können die Diffusionsprofile unter den Randbedingungen der Diffusion im halbumendlichen Raum beschrieben werden.

Für die Auswertung der Profile wird die Konzentration $C(z, t)$ bezüglich der maximalen Konzentration C_0 und der Hintergrundkonzentration in der Probe C_{Hintergr} normiert:

$$\bar{C}(z, t) = \frac{C(z, t) - C_{\text{Hintergr}}}{C_0 - C_{\text{Hintergr}}} \quad (4.10)$$

Im Folgenden sind die Gleichungen der normierten Konzentrationen für die drei Regimes unter den genannten Randbedingungen aufgeführt. Veranschaulicht sind sie in Abbildung 4.4.

Regime A: $\sqrt{\tilde{D}_{\text{Vol}} \cdot t} \gg d$

Da die Diffusion im Volumen und entlang der Korngrenzen gleich schnell verläuft, sind diese beiden Anteile im Diffusionsprofil miteinander verknüpft. Die normierte Konzentration $\bar{C}(z, t)$ wird durch eine komplementäre Fehlerfunktion $\text{erfc}(x)$ beschrieben. Der effektive Diffusionskoeffizient $\tilde{D}_{\text{eff},A}$ ist geometrisch gewichtet aus der Korngrenz- und der Volumendiffusion mit dem Faktor $f_{\text{Korng}} = 2\delta/d^1$. Die Abbildungen 4.4a) und b) zeigen schematisch den Verlauf der Konzentration mit zunehmender Diffusionslänge z .

$$\bar{C}(z, t) = \text{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{\tilde{D}_{\text{eff},A} \cdot t}}\right) \quad \text{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du \quad (4.11)$$

$$\tilde{D}_{\text{eff},A} = f_{\text{Korng}} \cdot \tilde{D}_{\text{Korng}} + (1 - f_{\text{Korng}}) \cdot \tilde{D}_{\text{Vol}} \quad [139] \quad (4.12)$$

¹Für quadratische Körner mit der Kantenlänge d und einer Korngrenzbreite δ ergibt sich der Anteil der Korngrenzen an der Querschnittsfläche zu $f_{\text{Korng}} = \frac{2\delta}{d}$. Der Volumenanteil ist entsprechend $f_{\text{Volumen}} = 1 - \frac{2\delta}{d}$

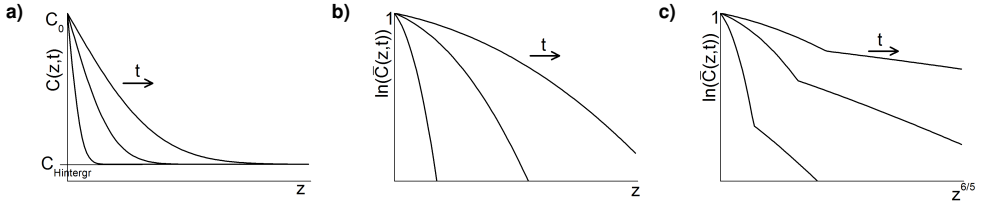


Abbildung 4.4: Schematische Abbildung der Diffusionsprofile der drei Regimes, entsprechend den Gleichungen (4.11), (4.13) und (4.15); **a)** Nicht normiertes Diffusionsprofil gemäß Regime A oder C, lineare Auftragung; **b)** Normiertes Diffusionsprofil in halblogarithmischer Auftragung gemäß Regime A oder C; **c)** Diffusionsprofil gemäß Regime B. Aufgetragen ist der Logarithmus der normierten Konzentration gegen den Abstand exponentiert mit 1,2.

Regime B: $\delta < \sqrt{\tilde{D}_{\text{Vol}} \cdot t} < d$

Das Diffusionsprofil besteht aus zwei Bereichen, siehe Abbildung 4.4c). Nahe der Probenoberfläche kann die Spezies nicht nur in die Korngrenzen, sondern auch ins Volumen eindringen. Damit ergibt sich ein Diffusionsprofil entsprechend Regime A. Im weiteren Verlauf nimmt der Anteil der Volumendiffusion zunehmend ab, und die Korngrenzdiffusion überwiegt. Für diesen Bereich des Profils ergeben numerische Berechnungen eine Proportionalität zwischen dem Logarithmus der Konzentration und dem Abstand exponentiert mit 1,2. Werden diese beide Größen gegeneinander aufgetragen, so ist die Steigung dieses Graphen verknüpft mit den Diffusionskoeffizienten:

$$\delta \tilde{D}_{\text{Korng}} = 1,322 \cdot \sqrt{\frac{\tilde{D}_{\text{Vol}}}{t}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln \bar{C}(z,t)}{\partial z^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad [140-142] \quad (4.13)$$

Diese Näherung, Gleichung (4.13), gilt unter den folgenden Bedingungen [142]:

$$\frac{16 \cdot \tilde{D}_{\text{Vol}} t}{d^2} = 10^{-4} - 1 \quad \frac{(\delta \tilde{D}_{\text{Korng}})^2}{4 \tilde{D}_{\text{Vol}}^3 t} > 10^3 \quad (4.14)$$

Regime C: $\sqrt{\tilde{D}_{\text{Vol}} \cdot t} < \delta$

Es findet nur Diffusion entlang der Korngrenzen statt. Damit wird die normierte Konzentration $\bar{C}(z, t)$ ähnlich wie im Regime A durch eine komplementäre Fehlerfunktion beschrieben. Der effektive Diffusionskoeffizient $\tilde{D}_{\text{eff},C}$ ist hier auf den Volumenanteil der Korngrenzen gewichtet.

$$\bar{C}(z, t) = \text{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{\tilde{D}_{\text{eff},C} \cdot t}} \right) \quad [133] \quad (4.15)$$

$$\tilde{D}_{\text{eff},C} = f_{\text{Korng}} \cdot \tilde{D}_{\text{Korng}} \quad (4.16)$$

Profilanalyse, Detektionsgrenze

In dieser Arbeit werden Diffusionsprofile mittels Sekundärionenmassenspektrometrie bestimmt. Für deren Auswertung sind Diffusionslängen in der Größenordnung von mindestens 100 nm erforderlich. Bei einer maximalen Auslagerungsdauer von 30 Tagen ergibt sich ein minimal bestimmbarer Diffusionskoeffizient von:

$$\Delta z = 2\sqrt{\tilde{D} t} \Rightarrow \tilde{D} > 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (4.17)$$

Das bedeutet, Diffusionskoeffizienten, die kleiner als dieser Schwellenwert sind, können in den hier durchgeführten Experimenten nicht bestimmt werden. Entweder müsste die Auslagerungszeit verlängert, oder

die Auflösung der Diffusionsprofile erhöht werden. In Abbildung 3.2 sind die Literaturwerte der Sr-Diffusionskoeffizienten [19, 85, 129, 130] dargestellt. Durch Extrapolation dieser Werte ergeben sich Volumendiffusionskoeffizienten von $9 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 800°C und von $3 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 600°C . Diese Werte liegen weit unterhalb des genannten Schwellenwertes. Daher kann in diesem Temperaturbereich von Volumendiffusion abgesehen werden. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Diffusionsexperimente entsprechen daher dem C Regime.

4.2 Korngrenzbreiten von Keramiken

Die Korngrenze ist eine Grenzschicht zwischen zwei angrenzenden Kristalliten innerhalb eines Festkörpers. Die Kristallstruktur ist hier gegenüber dem Volumen verändert, wodurch sich andere Eigenschaften in Bezug auf Leitfähigkeit und Diffusion ergeben. Es bestehen meist freie Bindungen und Gitterfehler, es können sich Ladungsträger und auch Fremdatome entlang der Korngrenzen ansammeln.

Die räumliche Abgrenzung der Korngrenzen vom Volumen ist schwierig. In hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) können Bereiche veränderter Kristallinität nachgewiesen werden, siehe beispielhaft Abbildung 4.5. Diese strukturelle Korngrenze muss aber nicht der Zone veränderter Eigenschaften entsprechen. TEM Aufnahmen nach Tracer-Experimenten bilden die Bereiche ab, an denen sich die diffundierende Spezies bevorzugt anlagert, was der effektiven Korngrenze entspricht, siehe beispielhaft Abbildung 4.6 und 4.7.

Die Korngrenze kann durch verschiedene Diffusionsexperimente quantifiziert werden. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, wird die Diffusion in 3 Regimes eingeteilt, siehe Abschnitt 4.1.3. Im B-Regime verläuft die Diffusion innerhalb der Korngrenzen und zu einem gewissen Teil auch innerhalb des Volumens. Im C-Regime verläuft die Diffusion nur entlang der Korngrenzen. Ist es nun möglich durch Einstellung der Temperatur und der Diffusionsdauer Messungen sowohl im B- und auch im C-Regime durchzuführen, so lässt sich die effektive Korngrenzbreite δ berechnen.

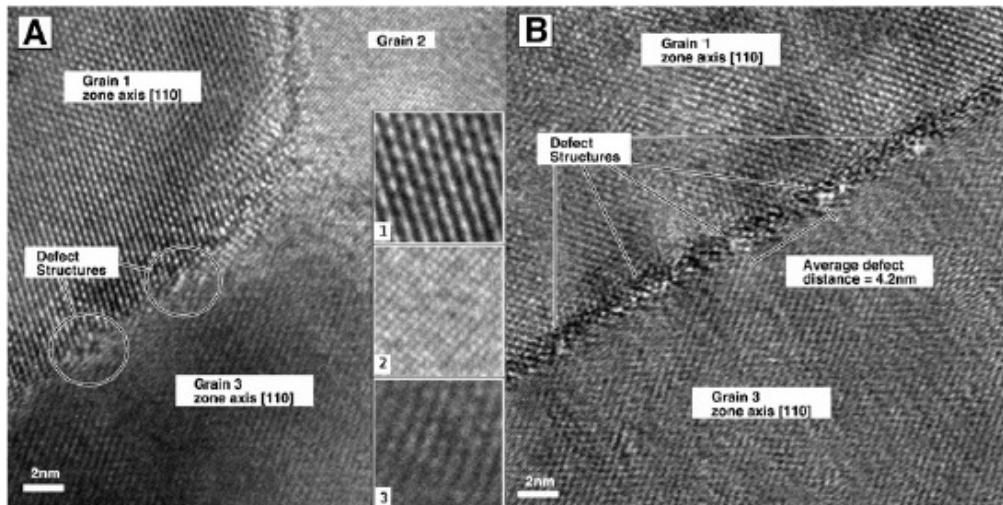


Abbildung 4.5: TEM-Aufbildung einer Kippversetzungs-korngrenze in CGO10; die Korngrenzbreite δ wird optisch mit 2,9 nm abgeschätzt [143].

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht der Literaturwerte. Eingetragen ist das jeweilige System (diffundierende Spezies und Matrix), die berechnete Korngrenzbreite, beziehungsweise Raumladungszone, sowie die Literaturstelle und das Erscheinungsjahr. Von den meisten Autoren wird die Korngrenze in Metallen zu 0,5 - 1 nm abgeschätzt [137, 144–147] und die Korngrenze in Keramiken zu 1 - 3 nm [90, 138, 143, 148–153]. Eine Korngrenzbreite im Bereich von 0,3 - 1 nm wird allgemein von vielen Autoren anerkannt, ohne sie selbst zu messen [85, 128, 154–169].

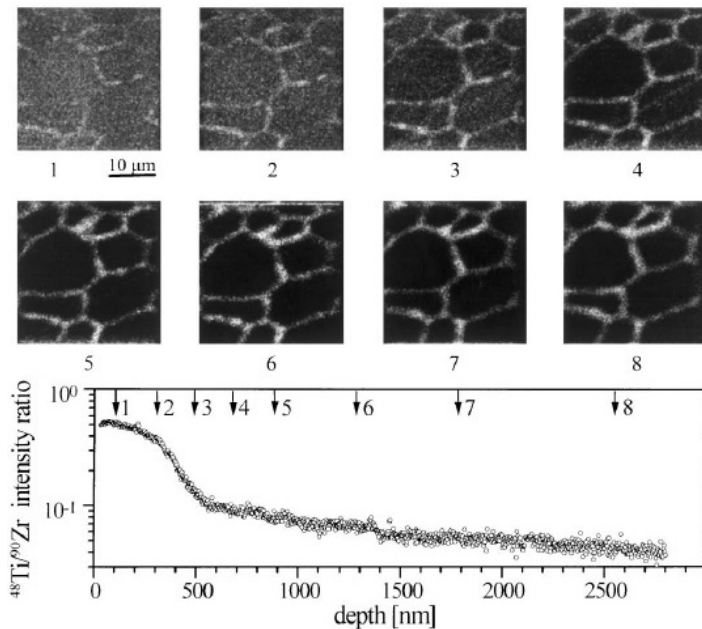


Abbildung 4.6: Ti-Diffusion in YSZ; oben: TEM-Aufnahmen dünner Schichten parallel zur Probenoberfläche; unten: Ti-Konzentrationsprofil; die Korngrenzbreite δ wird als 1 nm angenommen [166].

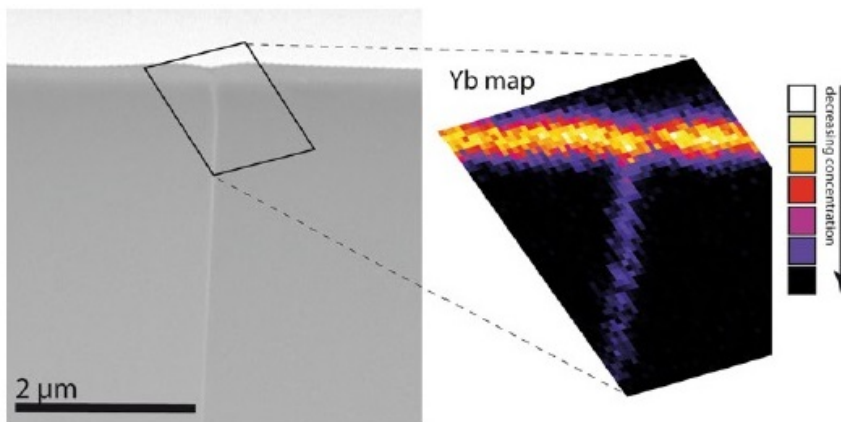


Abbildung 4.7: Yb-Y-Interdiffusion in einem YAG-Bikristall (Y-Al-Garnet); TEM-Aufnahme und nano-Röntgenfluoreszenz; die Korngrenzbreite δ wird optisch mit 2 nm [153].

Tabelle 4.1: Literaturüberblick der Breite δ der Korngrenze in Metallen und Keramiken; EIS = elektrochemische Impedanzspektroskopie

Material	Methode	δ [nm]	Quelle	Jahr
Metalle	Annahme	0,5	[144]	1951
Au Schraubenversetzung	Elektronendiffraktometrie	0,8	[145]	1981
Au Kippversetzung	Elektronendiffraktometrie	1,5 - 1,9	[145]	1981
Cu, Bi	Elektronendiffraktometrie	3	[145]	1981
Ag-Diffusion in Ag	Diffusion B-/C-Regime	0,5	[146]	1992
fcc-Metalle	Diffusion B-/C-Regime	0,5	[137, 146, 147]	1992
Al ₂ O ₃	Elektronendiffraktometrie	6,0 - 9,0	[170]	1980
Ni in NiO	Diffusion B-/C-Regime	0,7	[138]	1981
O ₂ -Diffusion in CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Diffusion B-/C-Regime	3	[148]	1995
Ca _x Zr _{1-x} O ₂	EIS, TEM	1	[90]	1996
(La,Ca)CrO ₃	TEM	1 - 2	[149]	1999
3YSZ, Raumladungszone	EIS, TEM	5	[91]	2003
CGO, CeSmO, CeLaO, CeYO	EIS, TEM	1 - 2	[150]	2006
(La,Ca)CrO ₃	TEM	1 - 2	[151]	2007
CGO10	EIS, TEM	2,6	[143]	2008
CGO20	EIS, TEM	1,4	[143]	2008
YSZ	EIS	1	[152]	2011
Yb-Y-Interdiffusion in Y-Al-Garnet	TEM	2	[153]	2011

4.3 Widerstandserhöhung durch eine blockierende SrZrO₃-Zwischenschicht

Wie in Abschnitt 2.4 dargestellt, kann die Bildung von Strontiumzirkonat, das die Sauerstoffionenleitung blockiert [24], zur Degradation der SOFC beitragen. Strontium diffundiert von der LSCF (La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3- δ}) Kathode durch die CGO (Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2- δ}) Barriere zum YSZ (Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2- δ}) Elektrolyten und bildet dort isolierendes SrZrO₃. Wie im vorangegangenen Abschnitt 4.1.3 dargestellt, ist Volumendiffusion von Kationen in CGO für Temperaturen unterhalb von 800 °C vernachlässigbar. Daher diffundiert das Strontium ausschließlich entlang der CGO-Korngrenzen. An der CGO/YSZ-Grenzfläche bildet das Strontium mit Zirkon aus dem YSZ-Elektrolyten SrZrO₃. Die SrZrO₃-Kristallite nukleieren bevorzugt unterhalb von CGO-Tripelpunkten [88]. Von dort aus wachsen die SrZrO₃-Kristallite entlang der CGO/YSZ-Grenzfläche, bevorzugt unterhalb der Kanten der CGO-Körner.

Im Folgenden wird abgeschätzt, wie sich das auf dem Elektrolyten ausbreitende SrZrO₃ auf den Widerstand der Zelle auswirkt. Zunächst wird ein geometrisches Modell entwickelt, das den Widerstand abhängig vom Bedeckungsgrad der CGO/YSZ-Grenzfläche mit SrZrO₃ herleitet. Im zweiten Schritt wird die Zeit bestimmt, bis dieser Anteil des Querschnitts bedeckt ist. Damit kann abgeschätzt werden, wie sich der Widerstand der Zelle durch die Ablagerung von SrZrO₃ auf dem Elektrolyten mit der Zeit entwickelt.

4.3.1 Geometrisches Modell

Für die Bestimmung des Beitrags von SrZrO₃ zum Widerstand der SOFC werden die folgenden Annahmen getroffen:

- Die Sauerstoffionenleitfähigkeit von SrZrO₃ ist gering [24], sie wird auf null gesetzt. Das SrZrO₃ blockiert daher die aktive Oberfläche des Elektrolyten.
- Das SrZrO₃ bildet sich nur an der Grenzfläche zwischen der CGO- und der YSZ-Schicht.

- Nur der Widerstand des CGO-/YSZ-Schichtverbundes erhöht sich durch das SrZrO_3 , der Widerstand der Kathode und der Anode bleibt unverändert.
- Die Leitfähigkeit der CGO-Schicht wird durch das in ihr gelöste Sr nicht beeinträchtigt.
- Die SrZrO_3 -Körner haben eine konstante Dicke, sie wachsen nur entlang der CGO/YSZ-Grenzfläche. Es ändert sich nur der Bedeckungsgrad der Grenzfläche.
- Die SrZrO_3 -Körner erstrecken sich in die CGO-Schicht hinein, die YSZ-Schicht bleibt unverändert flach.

Ist kein SrZrO_3 vorhanden, so ist der flächenspezifische Widerstand (ASR: Area specific resistance) des CGO/YSZ-Schichtverbundes gegeben durch:

$$ASR^0 = ASR_{CGO}^0 + ASR_{YSZ}^0 = \frac{l_{CGO}}{\sigma_{CGO}} + \frac{l_{YSZ}}{\sigma_{YSZ}} \quad (4.18)$$

Dabei ist l_i die Dicke der jeweiligen Schicht, und σ_i die Leitfähigkeit.

4.3.1.1 Dicke Schichten, kleine Körner

Folgende Betrachtung gilt, wenn die CGO- und YSZ-Schicht dicker sind als die CGO-Korngröße. Die genaue Abgrenzung der Fälle wird in Abschnitt 4.3.1.2 erläutert.

4.3.1.1.a) Geringe Bedeckung

Hat sich erst wenig SrZrO_3 an der CGO/YSZ-Grenzfläche gebildet, so befindet sich das SrZrO_3 hauptsächlich unterhalb der CGO-Tripelpunkte, siehe Abbildung 4.8b). Sind die SrZrO_3 -Partikel klein, so wird die Stromverteilung kaum beeinflusst und kann als homogen angenommen werden. Der Widerstand der CGO/ SrZrO_3 /YSZ-Schichtfolge besteht aus drei Anteilen: Der Widerstand der CGO- und der YSZ-Schicht, sowie der Widerstand der Schicht, in der das SrZrO_3 gebildet wird, siehe Abbildung 4.8a). Der Widerstand der CGO- und der YSZ-Schicht ist unverändert, abgesehen von der verringerten Dicke der CGO-Schicht:

$$R_{CGO} = \frac{1}{\sigma_{CGO}} \cdot \frac{l_{CGO} - l_{SrZrO_3}}{A} \quad R_{YSZ} = \frac{1}{\sigma_{YSZ}} \cdot \frac{l_{YSZ}}{A} \quad (4.19)$$

Dabei ist A der Querschnitt der Zelle. Die innerste Schicht, in der das SrZrO_3 gebildet wird, hat eine konstante Dicke l_{SrZrO_3} . Der Querschnittanteil, der von SrZrO_3 bedeckt ist, sei α . Damit steht der Teil α des Querschnitts nicht mehr für die Ionenleitung zur Verfügung. Einzig durch den freien Querschnittanteil $A(1 - \alpha)$ kann der Strom fließen. Der Widerstand dieser Schicht ist gegeben durch:

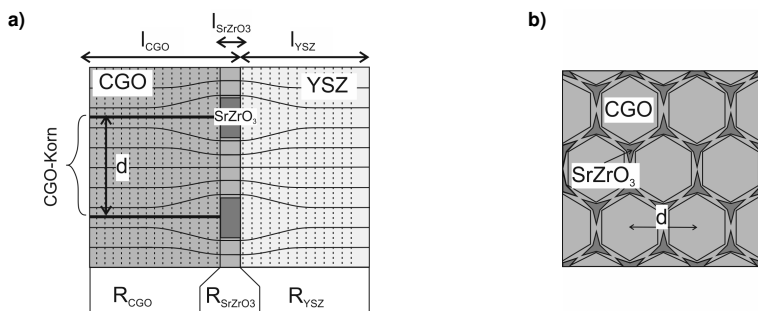


Abbildung 4.8: Bildung von SrZrO_3 an der CGO-/YSZ-Grenzfläche, geringe Bedeckung; **a)** Seitenansicht; schematische Abbildung der ionischen Stromverteilung (durchgezogene Linien) und des elektrischen Potentials (gestrichelte Linien); **b)** Querschnittsansicht; SrZrO_3 nukleiert bevorzugt unterhalb der CGO-Tripelpunkte.

$$R_{SrZrO_3} = \frac{1}{\sigma_{CGO}} \cdot \frac{l_{SrZrO_3}}{A(1-\alpha)} \quad \alpha = \frac{A_{SrZrO_3}}{A} \quad (4.20)$$

Für geringe Bedeckungen ergibt die Kombination der Gleichungen (4.19) und (4.20) den Gesamtwiderstand des CGO/SrZrO₃/YSZ-Schichtverbundes in Abhängigkeit von der Querschnittsbedeckung α mit SrZrO₃. Der flächenspezifische Widerstand ist gegeben durch:

$$ASR(\alpha) = ASR^0 + \frac{l_{SrZrO_3}}{\sigma_{CGO}} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (4.21)$$

4.3.1.1.b) Große Bedeckung

Ist ein großer Teil des Querschnitts mit SrZrO₃ bedeckt, so ist die Stromverteilung nahe der SrZrO₃-Schicht inhomogen. Die CGO/SrZrO₃/YSZ-Schichtfolge wird in 5 Regionen aufgeteilt, siehe Abbildung 4.9a). Der Widerstand der innersten Schicht, in der das SrZrO₃ gebildet wird, wird auch in diesem Fall durch Gleichung (4.20) beschrieben. Der Widerstand der CGO- und YSZ-Schicht besteht jeweils aus zwei Anteilen. Einem äußeren Bereich, in dem die Stromverteilung durch das SrZrO₃ nicht beeinträchtigt wird und daher homogen ist, und einem inneren Bereich, in dem die Stromverteilung inhomogen ist.

Mit zunehmender Menge an SrZrO₃ wachsen die SrZrO₃-Körner von den CGO-Tripelpunkten ausgehend unterhalb der CGO-Korngrenzen entlang der Grenzfläche. Sie bilden ein Netzwerk, das SrZrO₃-freie Bereiche umschließt, siehe Abbildung 4.10. Ist der Querschnitt zu einem großen Anteil an SrZrO₃ bedeckt, dann sind die SrZrO₃-freien Bereiche, durch die der Strom nur noch fließen kann, schmal und haben untereinander einen großen Abstand. Die Stromdichte ist in diesen Bereichen stark erhöht und diese Bereiche können durch Punktkontakte beschrieben werden, siehe Abbildung 4.9b).

Bei N Punktkontakten mit dem Abstand d und dem Durchmesser b der SrZrO₃-freien Bereiche, kann das Potential nahe der Punktkontakte als kugelförmig angenommen werden. Spätestens ab dem Abstand $d/2$ beeinträchtigen sich die kugelförmigen Potentialverläufe und eine mathematische Beschreibung wird anspruchsvoll. Der Einfachheit halber wird diese Region der Dicke $d/2$ durch N Halbkugeln angenähert, die Herleitung ist in Anhang A beschrieben:

$$R_i^{innen} = \frac{1}{N \pi \sigma_i} \cdot \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{d} \right) \quad i = \{CGO, YSZ\} \quad (4.22)$$

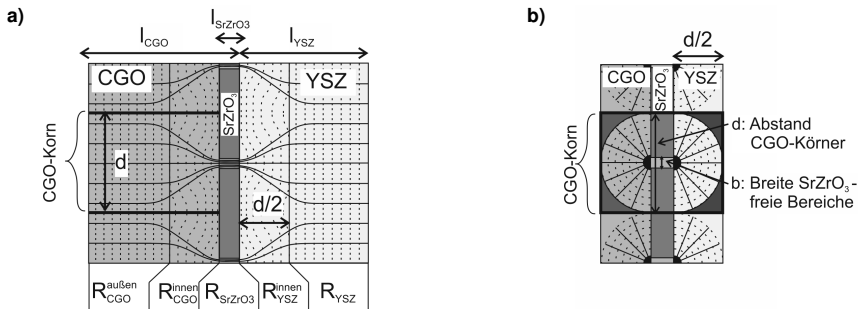
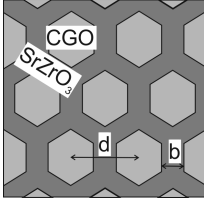


Abbildung 4.9: Bildung von SrZrO₃ an der CGO-/YSZ-Grenzfläche, große Bedeckung; **a)** Seitenansicht; **b)** Modell der Stromverteilung durch Punktkontakte: Die "Wiederholungseinheit" zur Berechnung von R_{CGO}^{innen} und R_{YSZ}^{innen} ist hervorgehoben.



$$A = A_{CGO} + A_{SrZrO_3} = \frac{\sqrt{3}}{2} N \cdot d^2 \quad (4.23)$$

$$A_{CGO} = \frac{\sqrt{3}}{2} N \cdot b^2 \quad (4.24)$$

$$A_{SrZrO_3} = A - \frac{\sqrt{3}}{2} N \cdot b^2 \quad (4.25)$$

$$\rightarrow N = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{A}{d^2} \quad (4.26)$$

$$\rightarrow b = d \cdot \sqrt{1 - \alpha} \quad (4.27)$$

Abbildung 4.10: Querschnitt zur Berechnung der Flächenanteile von CGO und SrZrO₃.

Die CGO-Körner werden durch regelmäßige Sechsecke beschrieben. SrZrO₃ lagert sich unter den Kanten der Sechsecke mit gleichmäßig zunehmender Breite ab, siehe Abbildung 4.10. Die Gleichungen (4.24) und (4.25) beschreiben die Querschnittflächen, die von CGO und SrZrO₃ bedeckt sind. Damit können die Variablen N und b in Gleichung (4.22) eliminiert werden:

$$R_i^{innen} = \frac{1}{\sigma_i} \cdot \frac{d}{A} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1-\alpha}} - 1 \right) \quad i = \{CGO, YSZ\} \quad (4.28)$$

Der durch die Punktkontakte beschriebene Bereich erstreckt sich über eine Breite, die halb so groß ist wie der Abstand der SrZrO₃-freien Bereiche, $d/2$. Damit verringert sich $R_i^{außen}$ zu:

$$R_{CGO}^{außen} = \frac{1}{\sigma_{CGO}} \cdot \frac{l_{CGO} - l_{SrZrO_3} - d/2}{A} \quad R_{YSZ}^{außen} = \frac{1}{\sigma_{YSZ}} \cdot \frac{l_{YSZ} - d/2}{A} \quad (4.29)$$

Die Kombination der Gleichungen (4.20), (4.28) und (4.29) ergibt den Gesamtwiderstand des CGO/SrZrO₃/YSZ-Schichtsystems in Abhängigkeit von der Querschnittbedeckung α mit SrZrO₃. Der flächenspezifische Widerstand für dicke CGO- und YSZ-Schichten, kleine CGO-Körner sowie große Bedeckungen ist damit gegeben durch:

$$ASR(\alpha) = ASR^0 + \frac{l_{SrZrO_3}}{\sigma_{CGO}} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} + d \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left(\frac{1}{\sigma_{CGO}} + \frac{1}{\sigma_{YSZ}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{1-\alpha}} - \frac{\pi}{\sqrt{3}} - 1 \right) \quad (4.30)$$

4.3.1.1.c) Zusammenführung geringe und große Bedeckung

Die Widerstandzunahme gemäß der Modelle a) und b) ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Das Modell a) der homogenen Stromverteilung ist nur eine Näherung bei geringen Bedeckungen α , das Modell b) der Punktkontakte nur bei großen Bedeckungen. Die beiden Modelle unterscheiden sich um den letzten Term in Gleichung (4.30) (vergleiche mit Gleichung (4.21)). Dieser Term ist für kleine Bedeckungen α negativ, was einer Widerstandsverminderung entspräche (siehe Kurve b) in Abbildung 4.11). Dieser Term wird daher erst beachtet, wenn er positiv ist. Der Grenzwert für α ist gegeben durch:

$$\alpha > 1 - \left(\frac{1}{1 + \pi/\sqrt{3}} \right)^2 \approx 87\% \quad (4.31)$$

Das heißt, wenn die Bedeckung α kleiner als 87 % ist, wird die Stromverteilung als homogen angenähert und der letzte Term in Gleichung (4.30) ist nicht vorhanden. Ist die Bedeckung α größer als 87 %, wird die Stromverteilung in den inneren Bereichen durch die Punktkontakte, entsprechend dem letzten Term in Gleichung (4.30) beschrieben. Diese Fallunterscheidung wird durch die δ -Funktion ausgedrückt. Der flächenspezifische Widerstand für dicke CGO- und YSZ-Schichten sowie kleine CGO-Körner ist damit gegeben durch:

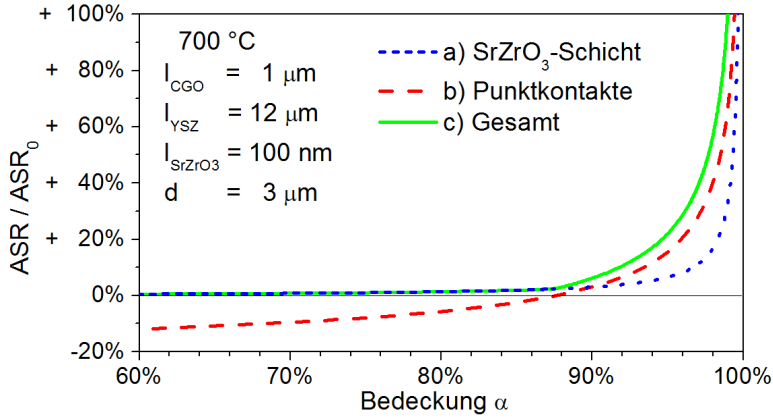


Abbildung 4.11: Widerstandzunahme durch Bildung von SrZrO₃ an der CGO/YSZ-Grenzfläche; Vergleich der Beiträge der SrZrO₃-Schicht und der Punktkontakte.

$$ASR(\alpha) = ASR^0 + \frac{l_{SrZrO_3}}{\sigma_{CGO}} \frac{\alpha}{1-\alpha} + d \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left(\frac{1}{\sigma_{CGO}} + \frac{1}{\sigma_{YSZ}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{1-\alpha}} - \frac{\pi}{\sqrt{3}} - 1 \right) \cdot \delta(\alpha - 87\%) \quad (4.32)$$

Diese Widerstandzunahme ist in Abbildung 4.11 als Kurve c) gezeigt. Bei geringen Bedeckungen folgt der Verlauf des Gesamtwiderstandes Modell a). Bei 87 % Bedeckung wird der zusätzliche Term gemäß Modell b) hinzugefügt. Dadurch erhöht sich der Widerstand deutlich und ein Knick ist im Graphen vorhanden. Oberhalb von 87 % ist der Gesamtwiderstand die Summe aus Kurve a) und b).

4.3.1.2 Dünne Schichten, große Körner

Sind die inneren Bereiche, die durch die Punktkontakte beschrieben werden, schmaler als der halbe CGO-Kornabstand $d/2$ (siehe Abbildung 4.12a)), so muss das Modell angepasst werden. Bei geringen Bedeckungen wird die Stromverteilung wieder als homogen angenommen. Bei großen Bedeckungen wird der Widerstand ebenfalls wieder durch Punktkontakte beschrieben. Allerdings muss hier die Obergrenze der Integration bei der Berechnung der Punktkontakte verringert werden, wie in Anhang A erläutert. Wie in Abbildung 4.12b) veranschaulicht, erstrecken sich die Halbkugeln der Punktkontakte nicht mehr bis zum Radius $d/2$, bis sie sich gegenseitig berühren, sondern nur bis zu einem geringeren Wert, gegeben durch die Schichtdicke l_{YSZ} (beziehungsweise $l_{CGO} - l_{SrZrO_3}$). Außerdem ist bei großen Bedeckungen kein äußerer homogener Bereich vorhanden. Es werden die Konstanten K_{CGO} und K_{YSZ} eingeführt:

$$K_{CGO} = \frac{d}{2(l_{CGO} - l_{SrZrO_3})} \quad K_{YSZ} = \frac{d}{2l_{YSZ}} \quad (4.33)$$

Der Widerstand für $K_i \geq 1$ ist gegeben durch:

$$ASR_i(\alpha) = ASR_i^0 \cdot \delta(c_i - \alpha) + \frac{d}{\sigma_i} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1-\alpha}} - K_i \right) \cdot \delta(\alpha - c_i) \quad (4.34)$$

$$c_i = 1 - \left(\frac{K_i}{\pi/\sqrt{3} + K_i^2} \right)^2 = 86 - 100\% \quad (4.35)$$

Die Konstante c_i gibt wiederum den Grenzwert für α an, ab dem die Stromverteilung als inhomogen betrachtete wird. c_i ist der Wert der Querschnittbedeckung α , ab dem der Widerstand der Punktkontakte größer ist als der Widerstand bei einer homogenen Stromverteilung.

Bei $K_i = 1$ entspricht die Konstante c_i dem vorherigen Grenzwert für α von 87 %. Mit zunehmendem K_i sinkt die Konstante c_i zunächst bis zu einem Minimum bei $K_i = \sqrt{\pi/\sqrt{3}} = 1,35$. Hier liegt der Grenzwert für α bei 86 %. Mit steigendem K_i steigt danach auch die Konstante c_i , bis sie schließlich gegen 1 strebt.

Das Modell ist für $(l_{CGO} - l_{SZ\alpha_0}) < d/2$ und/oder $l_{YSZ} < d/2$ allerdings stark vereinfacht. Die in Abbildung 4.12b) dunkel dargestellten Bereiche werden für den Widerstand nicht beachtet. In der hier vorliegenden Geometrie entsprechen diese vernachlässigten Bereiche allerdings teilweise mehr als 50 % des Volumens dieser Schicht. Das Modell kann daher nur eine Untergrenze des Widerstands für diesen Fall angeben.

4.3.1.3 Zusammenfassung geometrisches Modell

Die Widerstandszunahme der CGO/SrZrO₃/YSZ-Schichtfolge mit zunehmender Querschnittsbedeckung mit SrZrO₃ ist durch drei Terme gegeben:

$$ASR(\alpha) = ASR_{CGO} + ASR_{SrZrO_3} + ASR_{YSZ} \quad (4.36)$$

Der Widerstand der Schicht, in der das SrZrO_3 gebildet wird, ist in allen Fällen gleich:

$$ASR_{SrZrO_3} = \frac{I_{SrZrO_3}}{\sigma_{CGO}} \cdot \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (4.37)$$

Der Widerstand der CGO- und der YSZ-Schicht muss für das jeweilige Verhältnis der CGO-/YSZ-Schichtdicke und der CGO-Korngröße angepasst werden:

$$ASR_{ij} = \begin{cases} ASR_i^0 & + \frac{d}{\sigma_i} \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{1-\alpha}} - \frac{\pi}{\sqrt{3}} - 1 \right) \cdot \delta(\alpha - 87\%) & K_i < 1 \\ ASR_i^0 \cdot \delta(c_i - \alpha) & + \frac{d}{\sigma_i} \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{1-\alpha}} - K_i \right) \cdot \delta(\alpha - c_i) & K_i \geq 1 \end{cases} \quad (4.38)$$

Dabei ist ASR_i^0 gegeben durch Gleichung (4.18), K_i durch (4.33) und c_i durch (4.35). Der schematische Verlauf entspricht Kurve c) in Abbildung 4.11.

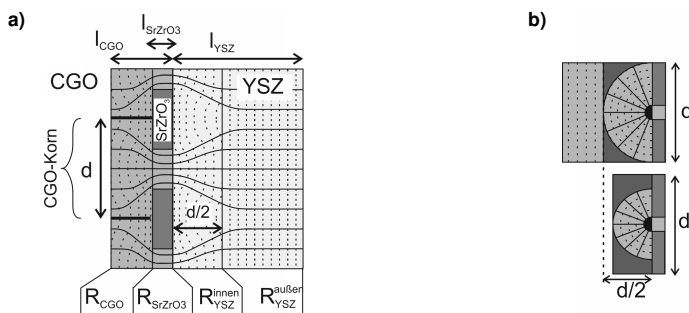


Abbildung 4.12: Bildung von SrZrO_3 an der CGO-/YSZ-Grenzfläche, dünne Schichten; **a)** Seitenansicht; **b)** Querschnittsansicht; Vergleich der Schichtdicke; Die dunkel markierten Bereiche des Probenvolumens werden vernachlässigt und tragen nicht zum Widerstand bei.

4.3.2 Zeitskala

Es wird angenommen, dass der zeitlich bestimmende Faktor der SrZrO₃-Bildung die Diffusion von Sr durch die CGO-Schicht ist. Die Kinetik der SrZrO₃-Bildung wird vernachlässigt. Damit wird das Sr, sobald es die CGO/YSZ-Grenzfläche erreicht, instantan in SrZrO₃ umgesetzt. Um die Dauer zu bestimmen, in der der Anteil α des Querschnitts mit SrZrO₃ bedeckt ist, muss der Gesamtfluss von Sr durch die CGO-Schicht bestimmt werden. Dieser ist, wie schon in Kapitel 4.1.2 erläutert, gegeben durch das 1. Fick'sche Gesetz:

$$\vec{J}_{Sr} = -\tilde{D}_{Sr} \cdot \nabla c_{Sr} \quad (4.39)$$

Der Fluss gibt an, wie viel Sr pro Zeiteinheit und Querschnittfläche die CGO-Schicht durchströmt. Im quasistationären Fall nimmt die Konzentration des diffundierenden Strontiums über die Diffusionslänge (das ist hier die Dicke der CGO-Schicht l_{CGO}) linear ab. Damit ist der Gradient der Konzentration konstant und gegeben durch die Differenz der Konzentration an den beiden Grenzen der CGO-Schicht, geteilt durch die Dicke dieser Schicht:

$$\nabla c_{Sr} = \frac{\Delta c_{Sr,CGO}}{l_{CGO}} = \frac{c_{SrO}|_{SrO/CGO} - c_{SrO}|_{CGO/YSZ}}{l_{CGO}} \quad (4.40)$$

Sr kann generell durch die CGO-Schicht im Volumen und entlang der Korngrenzen diffundieren. Der effektive Diffusionskoeffizient $\tilde{D}_{Sr,eff}$ wird mit den Flächenanteilen der beiden Diffusionspfade gewichtet¹:

$$\tilde{D}_{Sr,eff} = \tilde{D}_{Sr,Vol} \cdot \left(1 - \frac{2\delta}{d}\right) + \tilde{D}_{Sr,Korng} \cdot \frac{2\delta}{d} \quad (4.41)$$

Die Korngrenzbreite δ liegt etwa in der Größenordnung von 1 nm [137, 138], siehe Abschnitt 4.2, die Korngröße der CGO Körner d liegt im Bereich von 100 nm, siehe Abbildung 7.2. Damit liegt der Volumenanteil der Korngrenzen $2\delta/d$ bei etwa 0,02. Der Diffusionskoeffizient für Volumendiffusion ist einige Größenordnungen kleiner als der für Korngrenzdiffusion. Wie in Abschnitt 3.3 dargestellt, unterscheiden sie sich um 5 Größenordnungen bei 1.200 °C [129] und weiter zunehmend bei kleineren Temperaturen. Die 5 oder mehr Größenordnungen können durch die zwei Größenordnungen des Volumenanteils nicht kompensiert werden. Damit ist für die hier vorgestellte Betrachtung der Diffusion bei 800 °C und niedrigeren Temperaturen die Diffusion im Volumen unerheblich. Unter Vernachlässigung der Diffusion im Volumen ist der Gesamtfluss an Sr durch die CGO-Schicht damit gegeben durch:

$$j_{Sr} = \delta \tilde{D}_{Sr,Korng} \cdot \frac{2}{d} \cdot \frac{\Delta c_{Sr,CGO}}{l_{CGO}} \quad (4.42)$$

Wenn das Sr die CGO/YSZ-Grenzfläche erreicht hat, bildet es dort SrZrO₃. Die SrZrO₃-Körner haben eine konstante Dicke l_{SrZrO_3} , nur ihr Durchmesser und damit der Anteil an bedecktem Querschnitt $A_{SrZrO_3} = \alpha A$ nimmt zu. Die Gesamtmenge des SrZrO₃ auf der CGO/YSZ-Grenzfläche ist dann $c_{Sr,SrZrO_3} \cdot l_{SrZrO_3} \cdot \alpha A$. Dies ist die Sr-Menge, die durch den Fluss j_{Sr} pro Querschnittfläche und Zeiteinheit durch die CGO-Schicht transportiert wird. Für den Fluss ergibt sich:

$$j_{Sr} = \frac{c_{Sr,SrZrO_3} \cdot l_{SrZrO_3} \cdot \alpha A}{A \cdot t} \quad (4.43)$$

Die Kombination aus Gleichung (4.42) und (4.43) ergibt die Zeit t bis der Querschnitt zu dem Anteil α mit SrZrO₃ bedeckt ist und damit der Widerstand gemäß Gleichung (4.36) angestiegen ist.

$$t = \frac{1}{\delta \tilde{D}_{Sr,Korng}} \cdot \frac{d}{2} \cdot \frac{c_{Sr,SrZrO_3} \cdot l_{SrZrO_3} \cdot l_{CGO}}{\Delta c_{Sr,CGO}} \cdot \alpha \quad (4.44)$$

¹Für quadratische Körner mit der Kantenlänge d und einer Korngrenzbreite δ ergibt sich der Anteil der Korngrenzen an der Querschnittfläche zu $f_{Korng} = \frac{2\delta}{d}$. Der Volumenanteil ist entsprechend $f_{Volumen} = 1 - \frac{2\delta}{d}$

4.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

In einer elektrochemischen Zelle laufen meist mehrere elektrochemische Prozesse und Transportvorgänge gleichzeitig ab. Mit der Impedanzspektroskopie können diese Prozesse unabhängig voneinander charakterisiert werden, sofern die Zeitskalen¹ der einzelnen Prozesse unterschiedlich sind. Das System wird mit einer Wechselspannung oder einem Wechselstrom angeregt und die Antwort abhängig von der variierenden Anregungsfrequenz analysiert. Das so erhaltene Impedanzspektrum kann durch ein Ersatzschaltbild beschrieben werden, dessen Ersatzschaltelemente einzelnen im System ablaufenden elektrochemischen Prozessen entsprechen.

4.4.1 Hintergrund und Vorgehensweise

Die Impedanz \mathcal{Z} ist der Widerstand bei Wechselstrom. Sie ist eine komplexe Größe. Für die formale Berechnung werden die reale Spannungs- und die reale Stromfunktion zu komplexwertigen Exponentialfunktionen $\mathcal{U}(t)$, beziehungsweise $\mathcal{I}(t)$ erweitert, wobei der Realteil dieser Funktionen den real messbaren Funktionen entspricht, siehe Gleichung (4.45). Damit ist die Impedanz \mathcal{Z} durch den üblichen Quotienten aus Spannung und Strom, nun allerdings aus den komplexen Größen gegeben (4.46).

$$\mathcal{U}(t) = U_0 (\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)) \quad \mathcal{I}(t) = I_0 (\cos(\omega t + \varphi) + i \sin(\omega t + \varphi)) \quad (4.45)$$

$$\mathcal{Z} = \frac{\mathcal{U}(t)}{\mathcal{I}(t)} = \frac{U_0}{I_0} e^{i\varphi} = Z' + i Z'' \quad (4.46)$$

Die Impedanzspektroskopie ist nur anwendbar, wenn sich das System im stationären Zustand befindet und sich linear verhält. Das bedeutet, dass die Antwort dieselbe Frequenz wie die Anregung hat, aber eine veränderte Amplitude und eine Phasenverschiebung hat. Die Impedanz ist daher allein abhängig vom Quotienten der Amplituden von Spannung und Strom, sowie der Phasenverschiebung der beiden Funktionen.

Der Frequenzganganalysator ermittelt aus der Veränderung der Amplitude und Phase des Antwortsignals gegenüber der Anregung die Impedanz. Diese Messung wird mit variierender Frequenz wiederholt, sodass ein Spektrum des Real- Z' und Imaginärteils Z'' der Impedanz abhängig von der Frequenz ermittelt wird.

Die Impedanz kann durch ein Ersatzschaltbild aus verschiedenen Schaltelementen beschrieben werden. Zum einen kann bei Kenntnis der im System ablaufenden elektrochemischen Prozesse das Ersatzschaltbild festgelegt werden, zum anderen können die einzelnen Ersatzschaltelemente durch Analyse des Impedanzspektrums identifiziert werden. Die Parameter des angepassten Ersatzschaltbildes beschreiben die Eigenschaften der jeweiligen elektrochemischen Prozesse. Durch Variation der Betriebsparameter können die einzelnen Prozesse getrennt charakterisiert werden.

4.4.2 Ersatzschaltbild

Das betrachtete elektrochemische System wird durch ein Ersatzschaltbild beschrieben. Dieses Ersatzschaltbild setzt sich aus den grundlegenden Schaltelementen (Widerstand, Kondensator und Spule) sowie komplexeren Schaltelementen, die auf die drei grundlegenden Elemente zurückgeführt werden können, zusammen. Mit den Kirchhoffschen Gesetzen wird wie im Gleichstromfall der Gesamt Widerstand eines Schaltkreises bestimmt.

Das RC-Element beschreibt einen Ladungsdurchtritt an einer Phasengrenze. Dieser hat eine Energiehürde, was einem Widerstand R entspricht. Des Weiteren entsteht eine räumliche Ladungszone, die einem Kondensator der Kapazität C entspricht. Das Schaltbild eines RC-Elements ist daher ein parallel geschalteter

¹Die Zeitskala eines elektrochemischen Prozesses ist die Zeit, die es nach dem Einschalten einer konstanten Anregung braucht, bis der Prozess seinen neuen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Der Kehrwert dieser Zeit ist die Resonanzfrequenz des Prozesses. Wird das System mit der Resonanzfrequenz eines Prozesses angeregt, so wird eben dieser Prozess bevorzugt gegenüber anderen Prozessen stattfinden.

Widerstand und Kondensator. Die Impedanz des RC-Terms ist gegeben durch:

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad \omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (4.47)$$

Die Resonanzfrequenz ω_0 ist die Frequenz, bei der der Imaginärteil der Impedanz Z'' sein Maximum erreicht.

Das CP-Element (Constant Phase Element) ist eine Verallgemeinerung des Kondensators, der nur sehr idealisierte elektrochemische Reaktionen beschreibt. Das R-CP-Element beschreibt Systeme, die räumlich inhomogene Eigenschaften haben. Seine Impedanz ist:

$$Z_{RCP} = \frac{R}{1 + RQ(i\omega)^n} \quad \omega_0 = \frac{1}{\sqrt[n]{RQ}} \quad n \in (0, 1] \quad (4.48)$$

Bei $n = 1$ ist das CP-Element ein gewöhnlicher Kondensator.

Weitere typische Ersatzschaltelemente sind die Warburgimpedanz zur Beschreibung von Diffusion, und die Gerischerimpedanz für gemischtleitende Materialien. Darüber hinaus sind noch viele weitere Elemente zur Beschreibung der Impedanz von beliebig komplexen elektrochemischen Systemen bekannt.

4.4.3 Darstellung

Die zumeist üblichen Darstellungsformen von Impedanzdaten ist das Nyquistdiagramm, in dem der negative Imaginärteil gegen den Realteil der Impedanz aufgetragen wird, sowie der Bodeplot, in dem jeweils Real- und Imaginärteil der Impedanz gegen die logarithmisch skalierte Frequenz aufgetragen werden. Im Nyquistdiagramm ist ein RC-Term ein Halbkreis, dessen Mittelpunkt auf der Abszisse liegt und dessen Durchmesser dem Widerstand entspricht.

Abbildung 4.13 zeigt das Ersatzschaltbild und das Nyquistdiagramm für ein R-CP-Element mit einem Vorwiderstand R_0 unter Variation des Exponenten n . Der Schnittpunkt mit der Z' -Achse bei kleinen Frequenzen, das heißt am rechten Rand, beschreibt den Gesamtwiderstand $R_0 + R$. Der Schnittpunkt bei hohen Frequenzen, das heißt am linken Rand, entspricht dem Vorwiderstand R_0 . Der Radius des Halbkreises ist $R/2$. Abhängig vom Exponenten n verschiebt sich der Mittelpunkt des Kreises nach unten, und der Radius nimmt zu. Das Maximum des Imaginärteils wird bei der Resonanzfrequenz ω_0 angenommen.

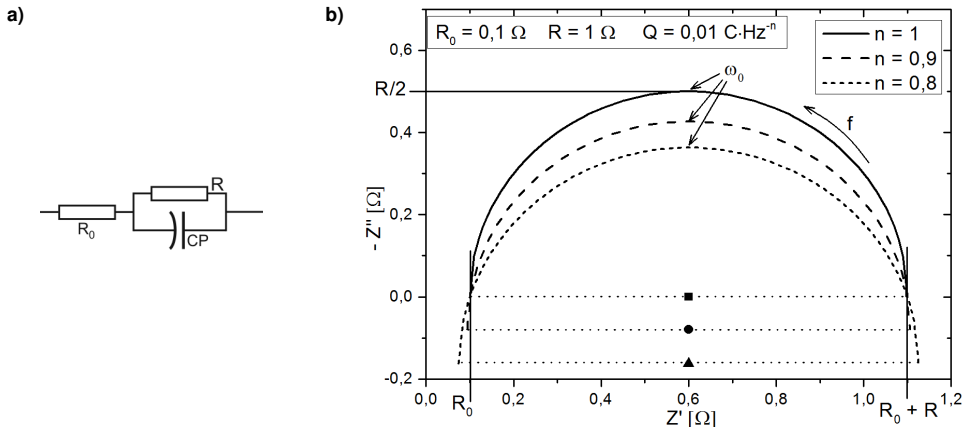


Abbildung 4.13: R-CP-Elements mit einem Vorwiderstand R_0 ; **a)** Ersatzschaltbild; **b)** Nyquistdiagramm, im Nyquistdiagramm sind drei Graphen mit verschiedenen Exponenten n eingetragen.

4.4.4 Messdatenanalyse

Die Analyse von Impedanzdaten erfolgt im Allgemeinen mittels eines Ersatzschaltbildes. In verschiedenen Darstellungen der Messdaten können einzelne Prozesse entsprechend ihrer charakteristischen Frequenz visuell identifiziert werden. Allerdings können die Prozesse aufgrund ähnlicher charakteristischer Frequenzen überlappen, was eine Abgrenzung einzelner Prozesse erschwert. Die dem Ersatzschaltbild entsprechende Impedanzfunktion wird an die Messdaten angepasst und daraus die Parameter des Ersatzschaltbildes bestimmt. Nachteile dieser Methode sind allerdings die teilweise schlechte Auflösung einzelner Prozesse, sowie die Voraussetzung eines physikalisch sinnvollen Modells.

Es gibt mehrere Ansätze die Messdaten derart aufzuarbeiten, dass eine bessere Interpretation möglich ist. Dies beinhaltet zum einen, die Trennung von Prozessen mit ähnlichen Resonanzfrequenzen und zum anderen die Verdeutlichung von Veränderungen der Impedanz aufgrund von Veränderungen der Messbedingungen. Folgende Methoden sind publiziert:

- Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT: Distribution of Relaxation Times) [117, 119, 126, 171–173]: Jeder elektrochemische Prozess hat eine charakteristische Zeit, in der ein jeweiliger Gleichgewichtszustand angenommen wird, diese wird Relaxationszeit τ_0 genannt. Der Kehrwert dieser Zeit ist die Resonanzfrequenz ω_0 . Wird das System mit der jeweiligen Resonanzfrequenz angeregt, so findet der entsprechende Prozess im Vergleich zu anderen Prozessen vermehrt statt. Die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten gibt nun an, zu welchem Anteil jede Resonanzfrequenz auf das System einwirkt.

Aus den gemessenen Impedanzdaten wird die DRT-Funktion numerisch berechnet. Die Peaks dieser Funktion haben im Vergleich zur Impedanzfunktion eine wesentlich geringere Breite. Daher überlappen die einzelnen Prozesse erheblich weniger, was die visuelle Identifikation enorm verbessert. Allerdings ist die numerische Verarbeitung der Messdaten aufwendig.

- Impedanzspektroskopischer evolutionärer Algorithmus (ISGP: Impedance Spectroscopy Genetic Program) [174–176]: Diese Methode ist eine Erweiterung der DRT. Hier wird nicht nur die DRT-Funktion berechnet, sondern auch systematisch eine Funktion an die DRT-Werte angepasst. Aus dieser wird das Ersatzschaltbild bestimmt. Diese Methode liefert eine hohe Genauigkeit, der numerische Aufwand ist vergleichbar mit der für die Bestimmung der DRT.
- Differenzielle Impedanzanalyse (DIA: Differential Impedance Analysis) [177, 178]: Auch diese Methode bietet über eine numerische Aufbereitung der Messdaten eine bessere Trennung von Prozessen mit ähnlicher Resonanzfrequenz. Ohne die Vorgabe eines Ersatzschaltbildes wird ein Satz von 5 Funktionen, die aus Kombinationen des Real- und Imaginärteils der Impedanz sowie deren Ableitungen zusammengesetzt sind, analysiert. Der numerische Aufwand ist im Vergleich zur DRT geringer, die Unterscheidung der einzelnen Prozesse vergleichbar gut.
- Änderung der Impedanz durch Variation der Testbedingungen [179]: Diese Methode analysiert wie die DIA sowohl die Impedanzfunktionen, sowie deren Ableitungen, ist aber nicht so umfangreich wie die DIA. Es werden die Ableitungen der Impedanz (jeweils Real- und Imaginärteil) nach der Frequenz bei verschiedenen Messbedingungen verglichen. Veränderungen durch verschiedenen Messbedingungen erscheinen in der Ableitung deutlicher als in der Ursprungsfunktion.

4.5 Herstellungsmethoden dünner kristalliner Schichten

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, mit denen die CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$)- und die SrO-Schichten hergestellt wurden. Die CGO-Schichten wurden durch Magnetronspalten sowie durch Elektronenstrahlverdampfen, die SrO-Schichten wurden durch Molekularstrahlepitaxie abgeschieden.

4.5.1 Magnetronspalten

Beim Kathodenzerstäuben, auch Sputtern genannt, werden durch ein Bombardement von energiereichen Ionen Partikel aus einem Target herausgeschlagen, die sich dann auf einem Substrat niederschlagen. Der schematische Aufbau einer Sputterkammer ist in Abbildung 4.14a) gezeigt. In die evakuierte Sputterkammer (Basisdruck $5 \cdot 10^{-7}$ mbar, Prozessdruck 10^{-3} - 10^{-2} mbar) wird ein zu ionisierendes Gas (hier Ar) eingeleitet. Im Falle des DC-Sputterns wird durch eine Spannung (2 - 6 kV) zwischen Kathode (Target) und Anode (Substrat) das Gas ionisiert und in Richtung des Targets beschleunigt. Haben die Ionen eine höhere kinetische Energie als die Bindungsenergie der Partikel innerhalb des Targets, so werden Partikel aus dem Target herausgelöst und in Richtung des Substrates beschleunigt. Diese Partikel können einzelne Atome, aber auch größere Cluster sein. Die mittlere Partikelenergie liegt bei 4 - 40 eV. Die Partikel lagern sich auf dem Substrat in einer Schicht ab.

Aufgrund der relativ großen kinetischen Energie der Partikel können mit dieser Methode Schichten mit einer hohen kristallinen Ordnung abgeschieden werden. Das Wachstum und damit die morphologischen Eigenschaften der abgelagerten Schicht werden außerdem durch die eingestellten Parameter (Gasart, Spannung, Druck, Abstand Target - Substrat) beeinflusst. Durch eine Substratheizung kann die Homogenität der abgeschiedenen Schicht erhöht werden.

Um die Depositionsrate der zu wachsenden Schicht zu erhöhen wird beim Magnetronspalten dem elektrischen Feld ein Magnetfeld überlagert. Dieses ist so eingestellt, dass das Gas vorwiegend in direkter Nähe zum Target ionisiert wird. Dadurch wird die Anzahl der auf dem Target auftreffenden Ionen erhöht, damit auch die Ausschlagrate der Targetpartikel, was letztlich die Anzahl der Partikel erhöht, die sich als Schicht niederschlagen.

In dieser Arbeit wurden Oxidschichten abgeschieden. Da ein metallisches Target benutzt wurde, wurde zusätzlich zum Prozessgas O_2 als Reaktivgas verwendet.

4.5.2 Elektronenstrahlverdampfen

Das Elektronenstrahlverdampfen ist eine Beschichtungsmethode, in der ein Targetmaterial durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl verdampft wird und sich auf einem Substrat niederschlägt (EB-PVD: Electron Beam Physical Vapour Deposition). Der schematische Aufbau einer Beschichtungskammer ist in Abbildung 4.14b) gezeigt.

In einer evakuierten Kammer (10^{-7} mbar) wird ein durch eine Spannung von 4 - 10 kV erzeugter Elektronenstrahl mit einem Strom von 50 - 200 mA mittels eines magnetischen Feldes auf das Target abgelenkt. Das keramische Target wird verdampft und die Partikel schlagen sich in der Kammer, bevorzugt auf dem Substrat in einer Schicht nieder. Die Partikel haben eine kinetische Energie von etwa 0,2 eV. Im Vergleich zum Sputtern haben die abgeschiedenen Schichten eine geringere Kristallinität. Um den Ausbau von Sauerstoff beim Verdampfen zu verhindern wird als Reaktivgas O_2 eingeleitet. Eine Substratheizung erhöht die Kristallinität der abgeschiedenen Schicht.

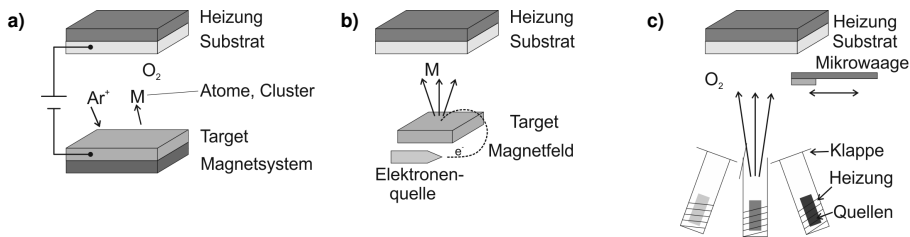


Abbildung 4.14: Schematischer Aufbau der Beschichtungskammern für **a)** Magnetronsputtern, **b)** Elektronenstrahlverdampfen und **c)** Molekularstrahlepitaxie.

4.5.3 Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie (MBE: Molecular Beam Epitaxie) ist eine Methode der physikalischen Dampfphasenabscheidung, mit der dünne Schichten mit hoher kristalliner Ordnung abgeschieden werden können. Hierbei können die Abscheideraten so genau gewählt werden, dass einzelne Monolagen aufwachsen, die der im Substrat vorliegenden kristallinen Ordnung folgen, daher die Bezeichnung Epitaxie. Abbildung 4.14c) zeigt den schematischen Aufbau einer MBE-Kammer.

Es werden kleinste Mengen eines metallischen Targets durch Heizen verdampft, über eine Plasmasauerstoffquelle oxidiert und auf einem beheizten Substrat abgeschieden. Im Vorversuch werden die Heiztemperaturen der Quellen und damit die Beschichtungsrate eingestellt. Dies geschieht durch Abscheidung auf einer Quarzkristall-Mikrowaage über die Beziehung zwischen der Frequenzänderung des Schwingkristalls und der darauf deponierten Masse. In der Abscheidekammer sind Analysedetektoren integriert, um die kristalline Struktur während des Wachstums zu charakterisieren (LEED: Low Energy Electron Diffraction, RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction) und um die chemische Zusammensetzung der Substratoberfläche zu analysieren (AES: Auger Electron Spectroscopy).

4.6 Materialanalysemethoden

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, mit denen die Morphologie sowie die Zusammensetzung der kristallinen Schichten analysiert werden. Die Morphologie der CGO-Schichten wurde mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie analysiert. Die Zusammensetzung und die kristalline Orientierung wurde mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. Ortsaufgelöste Elementbestimmungen wurden durch Sekundärionenmassenspektrometrie sowie Energiedispersive Röntgenanalyse vorgenommen.

4.6.1 Rasterelektronenmikroskopie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) können Abbildungen mit einer Auflösung von bis zu 1 nm erstellt werden. Ein Elektronenstrahl von typischerweise 1 - 30 kV rastert über die Probe und verschiedene Detektoren analysieren die durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe erzeugte Rückstrahlung. Abbildung 4.15a) zeigt die möglichen Rückstrahlungen, die durch Wechselwirkungen eines Elektronenstrahls mit einer Probe verursacht werden können.

Im REM werden zum einen die Sekundärelektronen, und zum anderen die rückgestreuten Elektronen detektiert. Die Sekundärelektronen haben eine relativ geringe Energie und stammen daher aus Bereichen nahe der Probenoberfläche. Das in dieser Arbeit verwendete Mikroskop (Ultra Plus, Zeiss, Deutschland) besitzt zwei Detektoren, die Sekundärionen detektieren, siehe Abbildung 4.15b). Dies sind der SE-Detektor für die Analyse der Topographie bei mittleren Vergrößerungen, und der Inlens-Detektor, für die Analyse des Materialkontrastes bei großen Vergrößerungen.

Die Primärelektronen können auch direkt zurückgestreut werden. Die Intensität der zurückgestreuten Elektronen hängt dabei direkt von der Ordnungszahl der in der Probe vorliegenden Elemente ab. Somit ergeben die Rückstreuelektronen einen Materialkontrast. Das verwendete Mikroskop besitzt zwei Rückstreudetektoren: Den ESB (Energy Selected Backscattered Electrons) für den Materialkontrast bei mittleren Vergrößerungen und den ASB (Angle Selective Backscattered Electrons) für den Materialkontrast bei großen Vergrößerung.

Im REM wird außerdem die charakteristische Röntgenstrahlung in Form der Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) analysiert. Löst der Primärelektronenstrahl ein kernnahes Elektron aus einem Atom der Probe aus, so füllen die Elektronen aus höher liegenden Schalen diese Lücke unter Abgabe von Röntgenstrahlen auf. Deren Energie ist charakteristisch für jedes Element. Somit kann bei glatten Proben eine Elementverteilung auf der Oberfläche bestimmt werden. Die Auflösung liegt hierbei etwa bei 100 nm in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der Dichte des Materials.

4.6.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM: Transmission Electron Microscopy) wird eine Auflösung von bis zu 0,1 nm erreicht. Eine sehr dünne Probe (typischerweise 100 nm) wird ähnlich wie im REM mit Elektronen bestrahlt. Hierbei können die Elektronen aufgrund einer hohen Beschleunigungsspannung (100 - 400 kV) und der geringen Probendicke die Probe durchdringen. Zum einen werden die Elektronen, die die Probe ungehindert durchstrahlen, beziehungsweise die nur in einem sehr kleinen Winkel gestreut werden, detektiert. Dieses Signal wird Hellfeld (BF: Bright Field) genannt, siehe Abbildung 4.15b). Dabei erscheinen die Bereiche der Probe im Bild dunkel, an denen die Elektronen stark gestreut werden. Das bedeutet, je dunkler das Bild, desto dicker die Probe, oder desto schwerere Elemente liegen an dieser Stelle vor.

Zum anderen werden die Elektronen, die in einem großen Winkel gestreut werden, im Dunkelfeld-Detektor (DF: Dark Field) erfasst. Hier erscheinen die Stellen, an denen die Elektronen stark gestreut werden, hell.

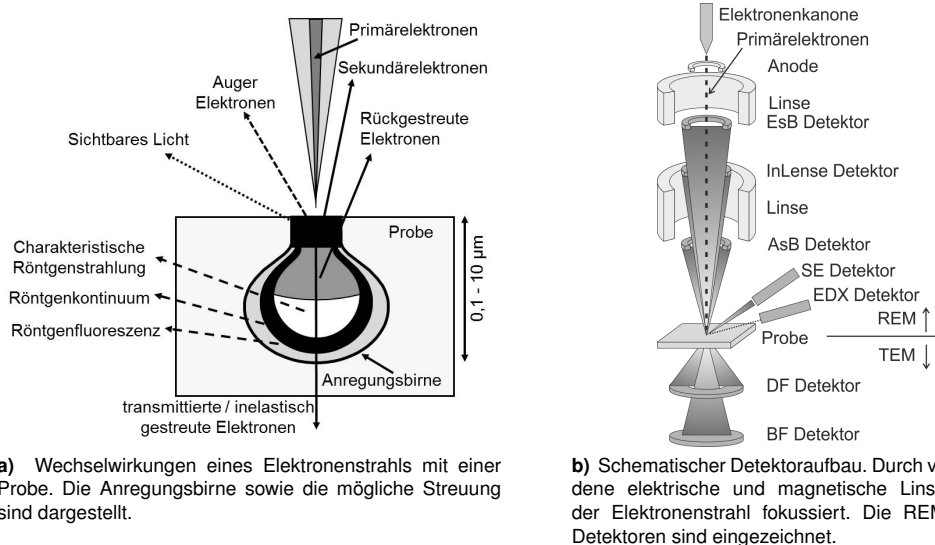


Abbildung 4.15: Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie.

Neben diesen direkten Abbildungen der Struktur werden außerdem auch Elektronenbeugungsbilder (SAED: Selected Area Electron Diffraction) aufgenommen. Durch die Welleneigenschaften der hochenergetischen Elektronen werden diese ähnlich zur Röntgendiffraktometrie (XRD) an den Kristallatomen gebeugt, siehe unten. Dadurch entstehen Abbildungen des reziproken Kristallgitters und die kristalline Orientierung der Probe kann charakterisiert werden. Bei der SAED wird nur ein kleiner Probenbereich untersucht. Dadurch sind hier lokale Aussagen möglich. In der XRD werden größere Bereiche untersucht und damit globale Eigenschaften charakterisiert.

4.6.3 Röntgendiffraktometrie

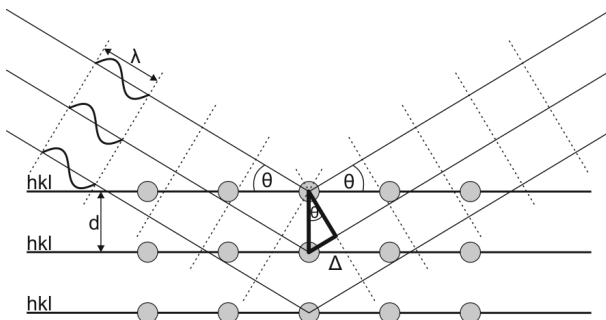
Mit der Röntgendiffraktometrie (XRD: X-Ray Diffraction) können kristalline Materialien auf ihre Phasenzusammensetzung und bei festen Proben auf ihre Texturierung untersucht werden. Es werden Beugungsbilder der an den Kristallelektronen elastisch gestreuten Röntgenstrahlen abhängig von der Orientierung zwischen Röntgenstrahlen und Probenoberfläche analysiert.

Zur Veranschaulichung des geometrischen Zusammenhangs werden die Kristallatome als die Streuzentren der Röntgenstrahlen betrachtet, siehe Abbildung 4.16. Die verschiedenen Scharen von parallelen Kristallgitterebenen streuen die Strahlen jeweils in gleicher Weise. Die Strahlen interferieren konstruktiv, falls die Bragg-Bedingung zwischen Wellenlänge λ , Kristallgitterebenenabstand d_{hkl} und Einfallswinkel θ der Röntgenstrahlung erfüllt ist:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad n \in \mathbb{N} \quad (4.49)$$

Unter diesen Winkeln ist die Intensität der gestreuten Strahlung besonders groß. Durch Variation der Orientierung zwischen Röntgenstrahlen und Probenoberfläche wird ein Diffraktogramm der gestreuten Strahlung aufgenommen.

Es werden Diffraktogramme in zwei Geometrien aufgenommen. In der Bragg-Brentano Geometrie wird die Winkelabhängigkeit in θ untersucht, bei festen Probenverkipungen ϕ und ψ , siehe Abbildungen 4.17a). Bei bekannter Kristallstruktur können hieraus die Gitterebenenabstände d_{hkl} berechnet werden. Des Weiteren kann die Orientierung der einzelnen Kristallite einer Schichtprobe relativ zur Probenoberfläche bestimmt werden. Das heißt es kann bestimmt werden, ob die Kristallite bevorzugt mit einer bestimmten Gitterebene relativ zur Probenoberfläche vorliegen.



$$\sin(\theta) = \Delta/d \quad (4.50)$$

Konstruktive Interferenz:

$$2 \Delta = n \lambda, n \in \mathbb{N} \quad (4.51)$$

Abbildung 4.16: Röntgendiffraktometrie; Geometrischer Zusammenhang zwischen den als Streuzentren dienenden Kristallatomen und den Röntgenstrahlen; Δ ist der halbe Gangunterschied zweier an benachbarten Ebenen gestreuten Strahlen.

Durch Aufnahme der Polfigur kann die Textur, das heißt die Verdrehung der Kristallite in der Probenoberfläche, bestimmt werden. Der Winkel θ wird auf den Reflex einer Gitterebene eingestellt und die Winkel ϕ und ψ werden variiert. Bei bekannter Kristallstruktur kann berechnet werden, bei welchen Winkeln ϕ und ψ die Reflexe der eingestellten Gitterebene, entsprechend des Winkels θ , liegen. Sind die Reflexe scharf, so sind die einzelnen Kristallite alle gleich orientiert, ähnlich zu einem Einkristall. Sind die Reflexe stark verbreitert, dann haben die Kristallite in der Probenoberfläche keine gegenseitige Vorzugsorientierung und es liegt nur eine Fasertextur vor.

4.6.4 Sekundärionenmassenspektrometrie

Mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) können dreidimensionale Elementverteilungen mit einer lateralen Auflösung von 100 nm und einer Tiefenauflösung von 1 nm bestimmt werden. Ein gepulster Ionenstrahl rastert über die Probe. Dabei werden Ionen aus der Probe herausgeschlagen. Der Ionenstrahl wird über elektrische und magnetische Linsen fokussiert. Die ausgelösten Ionen werden in einem Massendetektor analysiert, siehe Abbildung 4.17b).

Die Elementanalyse geschieht in der vorliegenden Arbeit mittels eines Bi^{3+} -Strahls mit einer Energie von 25 keV. Typischerweise wird eine Fläche von $100 \mu\text{m}^2$ mit diesem Strahl abgerastert. Abwechselnd mit diesem Strahl wird für die Tiefenanalyse mit einem Cs^+ -Strahl mit einer Energie von 2 keV eine Fläche von typischerweise $300 \mu\text{m}^2$ abgetragen. Mit dem Cs^+ -Strahl wird dabei so viel Material abgetragen (1 nm), dass die nächste Schicht mit dem Bi^{3+} -Strahl analysiert werden kann.

Die Elementbestimmung erfolgt hier über die Messung der massenabhängigen Flugzeit der ausgeschlagenen Ionen (daher ToF-SIMS: Time of Flight - SIMS). Es wird gleichzeitig die Massenverteilung der verschiedenen Sekundärionen eines Pulses bestimmt. Es entsteht eine orts aufgelöste dreidimensionale Elementverteilung, die zunächst nur qualitativen Elementkonzentrationen entspricht. Die Auslösung eines Ions aus der Probe hängt neben den experimentellen Bedingungen (Primärionenelement, Energie, Druck) vor allem von dem Material ab, in dem es in der Probe vorliegt. Durch einen Standard des jeweiligen Materials mit bekannter Konzentration können mittels eines Kalibrationsfaktors absolute Konzentrationen berechnet werden. Die Bestimmung des Kalibrationsfaktors für absolute Sr-Konzentrationen in der CGO-Schicht ist in Anhang F aufgeführt.

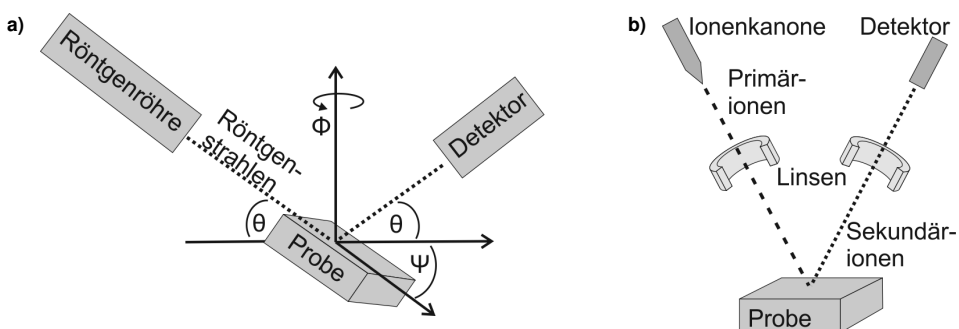


Abbildung 4.17: Schematische Messanordnungen; **a)** Röntgendiffraktometrie; **b)** Sekundärionenmassenspektrometrie.

5 Alterung der Festoxid-Brennstoffzelle

In diesem Kapitel wird das Langzeitverhalten der im Forschungszentrum Jülich hergestellten Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) charakterisiert. Es werden drei Arten von SOFCs untersucht, die sich in der Präparationsmethode der CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Diffusionsbarriere, die zwischen Elektrolyt und Kathode aufgebracht sind. Die CGO-Schichten wurden durch Magnetronspütern, Elektronenstrahlverdampfen und über Siebdruck aufgebracht.

Die Zellen wurden über einen Zeitraum von bis zu 1.600 h bei verschiedenen Temperaturen, Strombelastungen und Partialdrücken von Sauerstoff und Wasserstoff betrieben. Die Leistungsfähigkeit wurde durch Aufnahme der Strom-/Spannungs-Kennlinie sowie durch Elektrochemische Impedanzspektroskopie charakterisiert.

Im Folgenden sind zunächst die charakterisierten Zellen und die experimentelle Vorgehensweise beschrieben. Dann sind die Ergebnisse der morphologischen und elektrochemischen Anfangscharakterisierung aufgeführt. Im Anschluss sind die Ergebnisse der Langzeitcharakterisierung gezeigt. Dieses Kapitel schließt mit der Gegenüberstellung der Ergebnisse untereinander sowie einem Vergleich zur Literatur und einer Zusammenfassung.

5.1 Charakterisierte Zellen

Die charakterisierten Festoxid-Brennstoffzellen sind anodengestützt und basieren auf einem YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Elektrolyten, einer NiO/YSZ-Anode und einer LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode. Da es bei der Verwendung eines YSZ-Elektrolyten mit einer LSCF-Kathode zur Bildung von ionisch blockierendem SrZrO_3 auf dem Elektrolyten kommt (siehe Kapitel 2.4), wird eine CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barrierschicht zwischen Elektrolyt und Kathode aufgebracht.

Das Anodensubstrat besteht aus 56 m-%¹ NiO und 44 m-% YSZ, wird durch Warmpressen präpariert und hat eine Dicke von 0,5 mm. Das Substrat wird bei 1.230 °C für 3 h gesintert. Auf dieses Anodensubstrat wird eine Anodenfunktionsschicht über Vakuumschlickerguss aufgebracht und bei 1.000 °C für 1 h kalziniert. Diese Anodenfunktionsschicht hat dieselbe Zusammensetzung aber eine geringere Porosität als das Anodensubstrat. Die Anodenfunktionsschicht hat eine Dicke von 10 µm.

Auf die Anodenfunktionsschicht wird der YSZ-Elektrolyt ebenfalls durch Vakuumschlickerguss aufgebracht. Der Elektrolyt ist dicht und hat eine Dicke von 10 µm. Die Halbzelle wird bei 1.400 °C für 5 h gesintert. Auf die Halbzelle wird die CGO-Schicht aufgebracht. Dies erfolgt mit drei Verfahren: Magnetronspütern, Elektronenstrahlverdampfen und Siebdruck.

Zum Magnetronspütern (CS 400 ES, Von Ardenne Anlagentechnik, Deutschland) wurde ein metallisches Target (80 at-%² Ce und 20 at-% Gd, Reinheit 99,7 %, Treibacher Auermet, Österreich) verwendet. Während des Abscheidens betrug der Ar-Fluss 30 cm³_N/min³, der O₂-Fluss 8 cm³_N/min, der Prozessdruck 6 · 10⁻³ mbar, die Generatorleistung 500 W und die Prozessenergie 700 Wh. Die Substratheizung wurde auf 800 °C eingestellt. Diese CGO-Schichten sind dicht, und haben eine Dicke von 1 µm.

¹m-%: Massenprozent

²at-%: Atomprozent

³cm³_N/min = Normkubikzentimeter pro Minute; cm³/min bei einer Temperatur von 0 °C und einem Druck von 1,013 bar.

Beim Elektronenstrahlverdampfen (CS 400 ES, Von Ardenne Anlagentechnik, Deutschland) wurde ein keramisches $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ -Target (Reinheit 99,7 %, Treibacher Auermet, Österreich) verwendet. Der Basisdruck betrug 10^{-7} mbar, die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls 9 kV und der Strom 50-200 mA. Die Substratheizung wurde ebenfalls auf 800 °C eingestellt. Auch diese CGO-Schichten sind dicht, und haben eine Dicke von 1 μm .

Die durch Siebdruck hergestellten CGO-Schichten sind porös und haben eine Dicke von 7 μm . Die Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht wurden vor der Applikation der Kathode nochmals bei 1.300 °C für 3 h gesintert um die Porosität der CGO-Schicht zu verringern und den Kontakt zwischen der YSZ- und der CGO-Schicht zu verbessern.

Auf die CGO-Schichten wurde die LSCF-Kathode durch Siebdruck aufgebracht und bei 1.080 °C für 3 h gesintert. Die Kathode ist porös und hat eine Dicke von 45 μm . Weitere Details der Präparation der SOFCs sind in [17, 180, 181] aufgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurden Knopfzellen verwendet. Das heißt die Halbzelle aus Anode und Elektrolyt ist rund mit einem Durchmesser von 2 cm, darauf sind die verschiedenen CGO-Schichten mit einem Durchmesser von etwa 1,5 cm und die Kathoden mit einem Durchmesser von 0,8 cm mittig aufgebracht. Die aktive Kathodenfläche beträgt damit 0,5 cm^2 . Die Verwendung von Zellen mit einem relativ kleinen aktiven Querschnitt ist vorteilhaft für Impedanzmessungen. Bei einer kleinen Fläche ist die maximal erzeugbare Stromstärke relativ gering, wodurch der Widerstand, beziehungsweise die Impedanz bei gleicher Spannung verhältnismäßig groß ist.

In Tabelle 5.1 sind die Zellen aufgeführt, die in der vorliegenden Arbeit charakterisiert wurden. Es sind Ergebnisse von drei Zellen mit gesputterter CGO-Schicht, von vier Zellen mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht und einer mit siebgedruckter CGO-Schicht gezeigt. Von jedem Zellentyp ist eine Zelle auf längere Dauer betrieben worden.

Tabelle 5.1: Verwendete Zellen

CGO Präparation	Bezeichnung	Betriebsdauer
Magnetronputtern	S-1	620 h
	S-2	85 h
	S-3	5 h
Elektronenstrahlverdampfen	EB-1	1.600 h
	EB-2	60 h
	EB-3	130 h
	EB-4	150 h
Siebdruck	SD-1	1.350 h

5.2 Experimentelle Durchführung

5.2.1 Messaufbau

Es wurde der Probenhalter ProboStat (NorECs, Norwegen) benutzt, siehe Abbildung 5.1. Der Probenhalter besteht zu größten Teilen aus Aluminiumoxid und ist zylindrisch geformt. Das äußerste Rohr isoliert den Gasraum von der Umwelt, und hat einen äußeren Durchmesser von 4 cm. Die Probe liegt auf dem mittleren Rohr auf, dabei zeigt die Kathode nach unten. Innerhalb dieses mittleren Rohres wird das Oxidationsmittel verteilt außerhalb das Reduktionsmittel. Diese beiden Gasräume sind durch eine Golddichtung gegeneinander abgedichtet. Die Golddichtung wird über einen Stempel, der auf der Probe lastet, angepresst. Der Stempel wird über Federn, die am unteren Teil des Probenhalters befestigt sind, nach unten gezogen. Das Oxidationsmittel wird durch das innerste Rohr zur Probe geleitet, und im Zwischenraum zwischen

diesem Rohr und dem, auf dem die Probe aufliegt, abgeführt. Im Außenraum wird das Reduktionsmittel durch ein Glasrohr zur Anode geleitet.

Die Probe wird durch Platinnetze auf der Anode und der Kathode elektronisch kontaktiert. Diese werden zum einen durch den Stempel auf die Anode gedrückt, zum anderen über das innerste Rohr, das am unteren Ende durch einen Silikonstutzen flexibel gelagert ist, angepresst. Zur Temperaturüberwachung befindet sich ein Thermoelement (Pt/Pt10Rh) nahe der Kathode.

Insgesamt haben die Aluminiumoxidrohre eine Länge von 60 cm, wobei nur der obere Teil, in dem sich die Probe befindet, in den Ofen eingebracht wird. Die Rohre enden in der Basis des Probenhalters, in dem auch die elektronischen Anschlüsse sowie die Anschlüsse für die Gasversorgung angebracht sind.

Es wurde ein Klappofen (VST12/400, Carbolite, Deutschland) verwendet, der vertikal aufgestellt wurde, sodass der Probenhalter darunter platziert werden konnte und nur der obere Teil des Probenhalters in den Ofen hineinragte. Die temperaturempfindliche Basis mit den elektronischen Kontakten blieb im ungeheizten Bereich. Um das Kondensieren des erzeugten Wasserdampfes in der Basis und damit das Verstopfen der Anodenabgasleitung zu verhindern, wurde die Basis mittels Heizbändern auf etwa 110 °C geheizt. Der Wasserdampf wurde erst später in einem Kühler aus dem Anodenabgas auskondensiert.

Die Gasversorgung wurde über Massenflussregler (5850E, Brooks Instruments, USA) eingestellt. Das Brenngas wurde über eine Waschflasche befeuchtet. Diese befand sich immer bei 22 - 25 °C, sodass sich ein Wasserdampfpartialdruck von 3 % im Anodengas einstellte.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mit einem Potentiostaten sowie einem Frequenzganganalysator (SI1286 und SI1255, Solartron Analytical, UK). Beide wurden über die Software CorrWare (Solartron Analytical, UK) angesprochen. Mit dieser Software wurden die Kennlinien aufgenommen, mit der Software ZPlot (Solartron Analytical, UK) die Impedanzspektren.

Über die gesamte Versuchszeit wurden die Temperatur, die Gaszusammensetzungen, der Strom und die Spannung über einen Datenlogger (2645A NetDAQ, Fluke, Deutschland) erfasst.

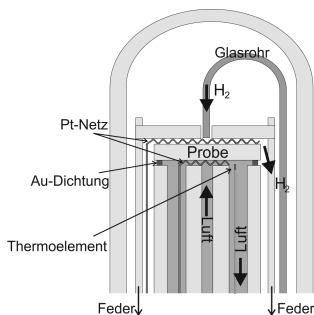


Abbildung 5.1: Aufbau des Probenhalters ProboStat (NorECs, Norwegen).

5.2.2 Elektrochemische Versuche

Es wurden Strom-/Spannungs-Kennlinien sowie Impedanzspektren bei verschiedenen Temperaturen, Strombelastungen und Partialdrücken aufgenommen. Die Kennlinien wurden von 0 - 2 A gemessen, die Impedanzspektren bei offener Zellspannung, sowie Überspannungen von 0,9 - 0,2 V, mit einer Anregung von 20 - 40 mV und bei Frequenzen von 0,1 Hz - 1 MHz. Die Zellen wurden überwiegend bei 900 °C, Luft oder reinem Sauerstoff (Reinheit > 99,9 %), sowie reinem Wasserstoff (Reinheit > 99,9 %) betrieben. Das heißt der Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode betrug 0,21 (beziehungsweise 1), der Wasserstoffpartialdruck auf der Anode 0,97 (Rest Wasserdampf). Die dauerhafte Strombelastung betrug bis zu 1,6 A/cm². Für die Charakterisierung wurde die Temperatur zwischen 600 und 900 °C und die Partialdrücke zwischen 0,05 und 1 mittels Zugabe von Stickstoff (Reinheit > 99,9 %) variiert.

Der Gasfluss betrug zwischen 200 und 800 cm³_N/min. Bei einer maximalen Belastung während der Charakterisierung von 2 A entspricht dies einer maximalen Gasnutzung von 35 %. Bei der maximalen Dauerstrombelastung von 1,6 A/cm² lag die Gasnutzung bei maximal 7 %. Damit können Einflüsse aufgrund von Gasunterversorgung ausgeschlossen werden.

Temperaturänderungen wurden mit einer langsamen Rate von 2 °C/min vorgenommen, um eine Rissbildung innerhalb der Zelle aufgrund von mechanischen Spannungen zu vermeiden.

Vor der Strombelastung der SOFCs musste die Anode, das heißt das NiO zu Ni reduziert werden. Dies erfolgte analog zu den Standardbedingungen [181] mit einer schrittweisen Erhöhung des Anteils an Wasserstoff im Anodengas bei 900 °C. Die Probe wurde zunächst in Stickstoff auf der Anoden und Luft auf der Kathode aufgeheizt, jeweils mit einem Fluss von 400 cm³_N/min. Dann wurde dem Anodengas schrittweise Wasserstoff zugefügt: 60 cm³_N/min H₂ und 340 cm³_N/min N₂ für 75 min, 100 H₂ / 300 N₂ für 15 min, 160 H₂ / 240 N₂ für 15 min, 240 H₂ / 160 N₂ für 15 min, danach 400 cm³_N/min H₂.

Es wurden Langzeituntersuchungen von bis zu 1.600 h Betriebsdauer vorgenommen. Zu Anfang wurden die Zellen unter verschiedenen Temperaturen, Strombelastungen und Partialdrücken durch Veränderungen der Kennlinie sowie der Impedanz charakterisiert. Auch im weiteren Betrieb wurden die Betriebsbedingungen variiert, um die Veränderungen der Leistung unter den verschiedenen Bedingungen zu charakterisieren. Es wurden kontinuierlich Kennlinien sowie teilweise auch Impedanzspektren während des Dauerbetriebs aufgenommen.

5.2.3 Analyse der Messdaten

Für die Vergleichbarkeit unter den verschiedenen Messungen sowie mit Literaturdaten wurden folgende Werte aus den Kennlinien und Impedanzspektren ermittelt. Aus den Kennlinien wurde die Stromstärke bei 0,7 V extrapoliert, sowie der flächenspezifische Widerstand bei 0,7 V aus der Steigung der Kennlinie berechnet. 0,7 V werden standardmäßig in der Literatur als Vergleichswert benutzt [13].

Die Impedanzspektren wurden bei verschiedenen Überspannungen aufgenommen, bei offener Zellspannung und 0,9 - 0,2 V. In der Literatur sind zumeist nur Impedanzspektren bei offener Zellspannung angegeben. Messungen bei offener Zellspannung bilden allerdings keinen realen Betriebszustand der Brennstoffzelle ab. Bei Messungen mit anderen Überspannungen fließt ein definierter Strom durch die Zelle, und die elektrochemischen Reaktionen finden statt. Daher werden in der vorliegenden Arbeit in erster Linie die Ergebnisse bei definierten Überspannungen diskutiert.

An die Impedanzspektren wurde ein Ersatzschaltbild angepasst. Aus diesem Ersatzschaltbild wurden die verschiedenen Widerstände berechnet, die zusammen den flächenspezifischen Widerstand ergeben. Damit die berechneten Widerstände aus Kennlinie und Impedanz miteinander verglichen werden können, sind im Folgenden zumeist die Impedanzspektren bei 0,7 V gezeigt.

Die Zellen wurden bei verschiedenen Bedingungen betrieben. Auch die Dauerstrombelastung wurde während des Betriebes variiert. Dadurch ist ein einheitlicher Verlauf der Spannung mit der Betriebszeit bei einer festen Stromstärke nur schwer darzustellen. Um die Degradation der Zellen vergleichen zu können, wurden kontinuierlich Kennlinien bei gleichen Bedingungen aufgenommen. Aus diesen Kennlinien wurde die Spannung bei 0,5 A/cm² berechnet. Eine Stromdichte von 0,5 A/cm² stellt eine übliche Belastung in Dauerversuchen dar und wird als Vergleichswert herangezogen [13]. Der Verlauf der so erhaltenen Spannungswerte bei 0,5 A/cm² mit der Betriebszeit wird anschließend für die verschiedenen Zellen verglichen.

In den Impedanzspektren ist ein Einfluss des Probenhalters bei Frequenzen größer als 10 kHz vorhanden. Daher wurde eine Referenzmessung mit kurzgeschlossenem Probenhalter bei 900 °C vorgenommen. Das heißt, es wurde die Impedanz des Probenhalters bestimmt, wobei die Platinnetze aufeinander gedrückt wurden. Alle Messungen wurden dann um diese Referenzmessung korrigiert. Die Beschreibung der Referenzmessung befindet sich in Anhang B.

5.3 Charakterisierung der Anfangsphase

Es werden die SOFCs mit drei verschiedenen CGO-Schichten morphologisch sowie elektrochemisch charakterisiert und untereinander verglichen. Es sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen sowie Strom-Spannungs-Kennlinien und Impedanzspektren bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen gezeigt.

5.3.1 Morphologie

Die in diesem Abschnitt charakterisierten Zellen unterscheiden sich nur in der Präparation der CGO-Schicht. In Abbildung 5.2 sind Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der polierten Querschnitte einer Zelle mit gesputterter a), sowie mit siebgedruckter CGO-Schicht b) gezeigt. Die Zelle mit gesputterter und mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht sind in diesen Aufnahmen identisch, daher ist hier nur eine Zelle mit gesputterter CGO-Schicht gezeigt.

Im unteren Bereich befindet sich die poröse NiO/YSZ-Anodenfunktionsschicht. Es sind zwei Phasen, das NiO und das YSZ erkennbar. Darauf folgt der etwa 10 μm dicke YSZ-Elektrolyt. In diesen polierten Querschnitten sind im Elektrolyten Poren erkennbar. Der Elektrolyt ist allerdings gasdicht, was an der offenen Zellspannung erkennbar ist, siehe unten. Auf den Elektrolyten ist die CGO-Schicht aufgebracht. Die gesputterte CGO-Schicht hat eine Dicke von 1 μm , die siebgedruckte eine Dicke von 7 μm . Die gesputterte CGO-Schicht ist dicht, die siebgedruckte ist porös. Auf der CGO-Schicht befindet sich die LSCF-Kathode, die eine hohe Porosität aufweist.

Zwischen der siebgedruckten CGO-Schicht und dem YSZ-Elektrolyten besteht in der REM-Aufnahme eine Zwischenschicht mit einem etwas anderen Kontrast. Daher wird hier auf die Bildung einer anderen Phase an der Grenzschicht geschlossen. Abgesehen von der Zwischenzone zwischen YSZ- und CGO-Schicht bei den Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht, sind in den REM-Aufnahmen keine Unterschiede zwischen den drei verschiedenen Zelltypen ersichtlich.

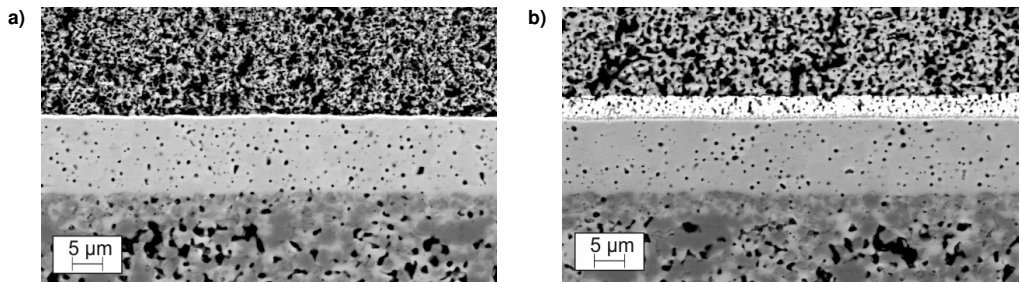


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen von polierten Querschnitten der SOFCs, ASB-Detektor (Ultra Plus, Zeiss, Deutschland); **a)** Gesputterte CGO-Schicht; **b)** Siebgedruckte CGO-Schicht.

5.3.2 Elektrochemie: Gesputterte CGO-Schicht

Anfangsleistung unter Standardbedingungen

Es wurden drei SOFCs mit gesputterter CGO-Schicht charakterisiert. Zelle S-1 wurde insgesamt 620 h, Zelle S-2 85 h und Zelle S-3 5 h betrieben. Abbildung 5.3 zeigt die Kennlinien und Impedanzspektren der drei Zellen bei 900 °C, einem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode von 1, einem Wasserstoffpartialdruck auf der Anode von 0,97 und einem Wasserdampfpartialdruck auf der Anode von 0,03. Die Impedanzspektren sind bei einer Überspannung von 0,9 V gezeigt, eine Messung bei 0,7 V wurde nicht vorgenommen. Die gezeigten Daten wurden bei Laufzeiten der Zellen zwischen 0 h und 82 h aufgenommen. Die Alterung in diesen Zeiten sollte gering sein, sodass die gezeigten Daten vergleichbar sind.

Es ist eine große Streuung zwischen den drei Zellen festzustellen. Die drei Zellen wurden identisch hergestellt und sind aus derselben Charge. Daher sollten sie eine vergleichbare Leistung aufweisen.

Die Kennlinien der drei Proben haben einen ähnlichen Verlauf. Alle Zellen haben eine vergleichbare offene Zellspannung von 1,08 V. Bei kleinen Strömen nimmt die Spannung relativ stark ab.

Dieser Bereich wird durch Überspannung dominiert, die auf Aktivierungsphänomene zurückzuführen sind. Mit zunehmender Stromstärke nimmt die Spannung nahezu linear ab. Auch bei Stromdichten von über 3 A/cm² ist keine verstärkte Abnahme der Spannung erkennbar.

Auch die Impedanzspektren der drei Proben haben einen ähnlichen Verlauf. In den Spektren sind jeweils zwei Bereiche deutlich zu identifizieren. Ein kleinerer Halbkreis bei größeren Frequenzen (Z_1) und ein größerer Halbkreis bei kleineren Frequenzen (Z_2). Die Durchmesser der beiden Halbkreise unterscheiden sich etwas zwischen den drei Proben. Auffällig ist die Verschiebung der Spektren auf der realen Achse, was einem unterschiedlichen Vorwiderstand entspricht.

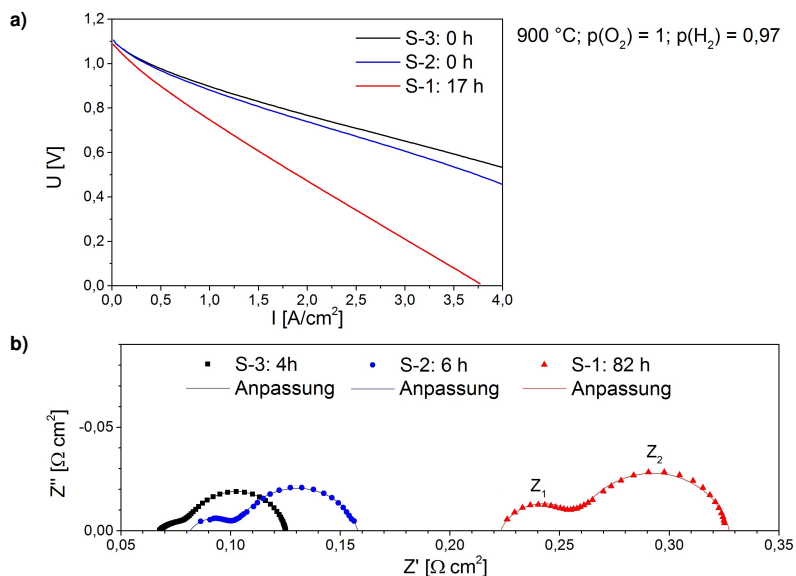


Abbildung 5.3: Vergleich der Kennlinien a) und Impedanzspektren b) von drei Zellen mit gesputterter CGO-Schicht bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$, $p(\text{H}_2) = 0,97$. Die Impedanzspektren wurden bei einer Überspannung von 0,9 V aufgenommen. Als Anpassung der Impedanzspektren ist ein Ersatzschaltbild aus einem Vorwiderstand und zwei R-CP-Termen gewählt.

5.3.3 Elektrochemie: Elektronenstrahlverdampfte CGO-Schicht

Anfangsleistung unter Standardbedingungen

Es wurden vier SOFCs mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht charakterisiert. Zelle EB-1 wurde für 1.600 h, Zelle EB-2 für 60 h, Zelle EB-3 für 130 h und Zelle EB-4 für 150 h betrieben. In Abbildungen 5.4 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien und Impedanzspektren der vier Zellen zu einem frühen Betriebspunkt bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 0,21$, $p(\text{H}_2) = 0,97$ gezeigt. Die Impedanzspektren wurden bei einer Überspannung von 0,7 V aufgenommen.

Auch bei diesem Zellentyp ist eine Streuung zwischen den Leistungen der Zellen erkennbar. Die Zellen sind ebenfalls aus derselben Charge und sollten daher eine vergleichbare Leistungsfähigkeit haben. Der Verlauf der Kennlinien und der Impedanzspektren unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der Zellen mit gesputterter CGO-Schicht.

Die offene Zellspannung der vier Zellen mit elektronenstrahlverdampften CGO-Schichten lag bei 1,05 V. In den Kennlinien ist bei kleinen Stromstärken der relativ starke Rückgang der Spannung zu erkennen. Dies wird Aktivierungsüberspannungen zugeordnet. Bei größeren Stromstärken verläuft der Spannungsabfall linear, was einem ohmschen Verhalten entspricht.

Bei den Zellen EB-3 und EB-4 verläuft der Spannungsabfall auch bei den größten Stromdichten linear. Bei Zelle EB-2 ist ab einer Stromstärke von etwa 3,2 A/cm² und bei Zelle EB-1 ab 2,6 A/cm² ein stärkerer Abfall der Spannung vorhanden. Dies deutet auf Diffusionsüberspannungen hin, die durch die Unterversorgung der elektrochemisch aktiven Bereiche der Zelle mit Sauerstoff oder Wasserstoff verursacht werden.

Auch die Impedanzspektren der vier Proben haben einen ähnlichen Verlauf untereinander und im Vergleich zu den Zellen mit gesputterter CGO-Schicht. Es sind wieder zwei Bereiche, ein kleinerer Halbkreis bei größeren Frequenzen (Z_1) und ein größerer Halbkreis bei kleineren Frequenzen (Z_2) zu erkennen. Die Durchmesser der beiden Halbkreise unterscheiden sich etwas zwischen den vier Proben. Auch bei diesem Probentyp ist die Verschiebung der einzelnen Spektren auf der reellen Achse auffällig. Die Spektren von Zelle EB-3 und EB-4 entsprechen einander, was im Einklang mit ihren identischen Kennlinien ist.

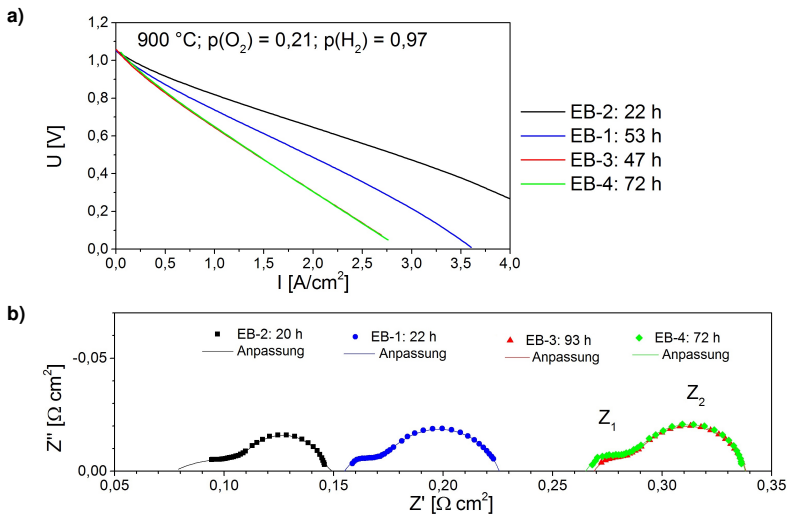


Abbildung 5.4: Vergleich der Kennlinie und Impedanzspektren von vier Zellen mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 0,21$, $p(\text{H}_2) = 0,97$; Die Impedanzspektren wurden bei einer Überspannung von 0,7 V aufgenommen. Als Fit der Impedanzspektren ist ein Ersatzschaltbild aus einem Vorwiderstand und zwei R-CP-Termen gewählt.

Leistung bei Variation der Partialdrücke

Die Eigenschaften der Zelle EB-1 wurden auch bei verschiedenen Partialdrücken von Sauerstoff auf der Kathode und Wasserstoff auf der Anode charakterisiert. In Abbildung 5.5 sind die Kennlinien und Impedanzspektren mit Variation des Sauerstoffpartialdrucks auf der Kathode bei 900 °C und $p(\text{H}_2) = 0,97$ gezeigt. In Abbildung 5.6 sind die Kennlinien und Impedanzspektren mit Variation des Wasserstoffpartialdrucks auf der Anode bei 900 °C und $p(\text{O}_2) = 0,21$ gezeigt.

Mit abnehmenden Partialdrücken ist ein Rückgang der Leistung erkennbar. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 verringert sich die Stromdichte gegenüber dem Wert bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,5 leicht. Wird der Sauerstoffpartialdruck auf 0,05 verringert, so bricht die Zellspannung bei einer Stromstärke von etwa 1,4 A/cm² zusammen und die Impedanz bei 0,7 V nimmt dramatisch zu. Das Impedanzspektrum ist nicht nur auf der reellen Achse zu größeren Werten verschoben, es entsteht auch ein neuer Prozess mit

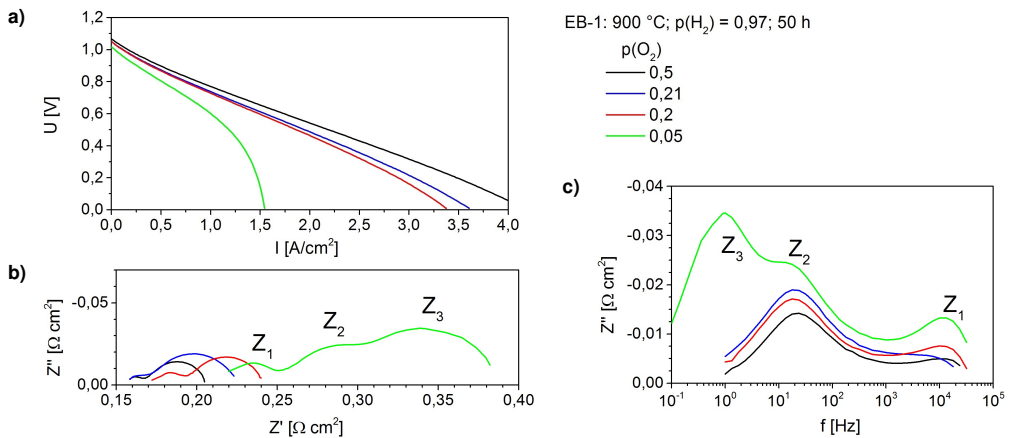


Abbildung 5.5: Kennlinie und Impedanzspektrum einer SOFC mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht (EB-1) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks; Alle Werte bei 900 °C und $p(\text{H}_2) = 0,97$, Impedanz bei 0,7 V; **a)** Kennlinien; **b)** Nyquistdiagramm; **c)** Bodeplot.

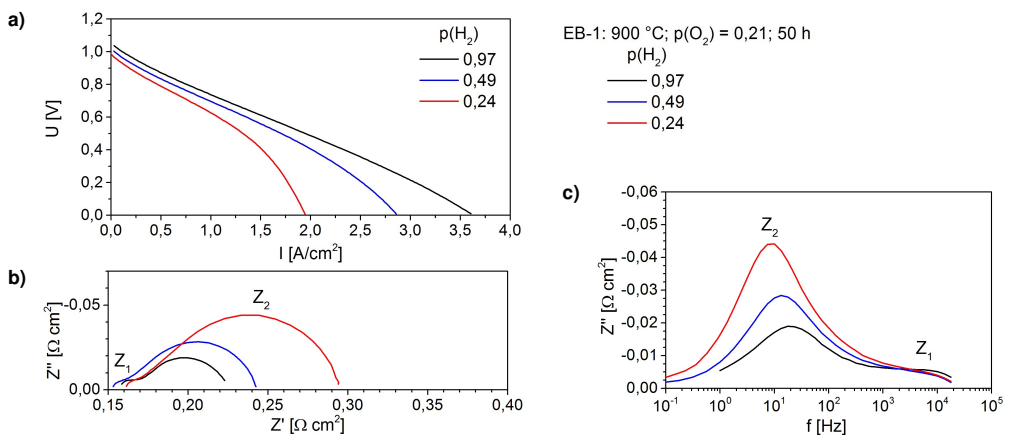


Abbildung 5.6: Kennlinie und Impedanzspektrum einer SOFC mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht (EB-1) in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks; Alle Werte bei 900 °C und $p(\text{O}_2) = 0,21$, Impedanz bei 0,7 V; **a)** Kennlinien; **b)** Nyquistdiagramm; **c)** Bodeplot.

einem relativ großen Widerstand bei einer Resonanzfrequenz von etwa 1 Hz, im Folgenden Z_{3K} genannt. Aufgrund der starken Zunahme dieses Prozesses mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck, kann dieser Prozess Z_{3K} Diffusionsüberspannungen in der Kathode zugeordnet werden.

Auffällig ist, dass schon das Spektrum bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 gegenüber dem bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,5 auf der reellen Achse verschoben ist. Der ohmsche Widerstand der Zelle hängt damit stark vom Sauerstoffpartialdruck ab.

Die Verringerung des Wasserstoffpartialdrucks verursacht eine Zunahme der Impedanz und folglich eine Abnahme der Stromdichte. Bei einem Wasserstoffpartialdruck von 0,24 nimmt die Spannung ab einer Stromstärke von 1,5 A/cm² rapide ab. Dieses Abknicken der Kennlinie ist nicht so dramatisch wie bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,05 und einem Wasserstoffpartialdruck von 0,97. Im Vergleich hat aber eine Verringerung des Wasserstoffpartialdrucks von 0,97 auf 0,24 eine größere Auswirkung als eine Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks von 1 auf 0,2. Dies ist verständlich, da in der ablaufenden elektrochemischen Reaktion zwei mol Wasserstoff und nur ein mol Sauerstoff umgesetzt werden. Somit müsste ein etwa doppelt so großer Rückgang des Wasserstoffpartialdrucks im Vergleich zum Rückgang des Sauerstoffpartialdrucks vergleichbare Auswirkungen auf die Kennlinien haben.

Im Impedanzspektrum ist neben den zwei Halbkreisen Z_1 und Z_2 kein weiterer Prozess erkennbar, der bei diesen Wasserstoffpartialdrücken stattfindet. Das Impedanzspektrum verschiebt sich geringfügig auf der reellen Achse zu größeren Werten mit abnehmendem Wasserstoffpartialdruck. Der Halbkreis bei großen Frequenzen (Z_1) verändert sich kaum, der Halbkreis bei kleinen Frequenzen (Z_2) nimmt mit abnehmenden Wasserstoffpartialdruck stark zu.

Da sich Prozess Z_1 bei einer Resonanzfrequenz von etwa 10 kHz mit dem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode ändert, aber keinen Einfluss auf den Wasserstoffpartialdruck auf der Anode zeigt, wird dieser Prozess der Kathode zugeordnet und im Folgenden mit Z_{1K} bezeichnet. Prozess Z_2 bei einer Resonanzfrequenz von 10 - 30 Hz ändert sich sowohl bei einer Variation des Sauerstoff- als auch des Wasserstoffpartialdrucks. Daher beinhaltet er einen Prozess (Z_{2K}), der der Kathode zuzuordnen ist, sowie einen Prozess (Z_{2A}), der der Anode zuzuordnen ist.

5.3.4 Elektrochemie: Siebgedruckte CGO-Schicht

Leistung bei Standardbedingungen

Für den Zellentyp mit siebgedruckter CGO-Schicht wurde eine Zelle, SD-1, für insgesamt 1.350 h betrieben. Die Zelleistung stieg bis zu einem Maximalwert von 1,50 A/cm² nach 159 h bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$, $p(\text{H}_2) = 0,97$ und 0,7 V.

Leistung bei Variation der Partialdrücke

In Abbildungen 5.7 sind die Kennlinien und Impedanzspektren unter Variation der Partialdrücke von Sauerstoff auf der Kathode und Wasserstoff auf der Anode zwischen 1 und 0,05 bei 900 °C gezeigt. Die Kennlinie und das Impedanzspektrum bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$ und $p(\text{H}_2) = 0,97$ haben wieder einen vergleichbaren Verlauf wie die der Zellen mit gesputterter und elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht, siehe Abbildungen 5.3 und 5.4. Unter diesen hohen Partialdrücken verläuft die Kennlinie auch bei den kleinsten Spannungen linear, es ist keine Diffusionslimitierung zu erkennen. Im Bodeplot der Impedanzdaten erscheint der Prozess Z_{1K} , der der Kathode zuzuordnen ist, bei Resonanzfrequenzen von etwa 30 kHz.

Die Variation der Partialdrücke bei 900 °C hat vergleichbare Einflüsse auf die Impedanzspektren wie für die Zellen mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht. Bei Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks nimmt der Vorwiderstand zu, und der Halbkreis bei kleinen Frequenzen, der die Prozesse Z_{2K} und Z_{2A} beinhaltet, vergrößert sich. Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken erscheint der Prozess Z_{3K} , bei einer Resonanzfrequenz von etwa 0,8 Hz.

Durch die Verringerung des Wasserstoffpartialdrucks kommt es zum Abknicken der Kennlinie und zum Anstieg der Impedanz, verursacht durch den Anstieg von Prozesses Z_{2A} bei einer Resonanzfrequenz von 10 Hz. Bei einem Wasserstoffpartialdruck von 0,24 bricht die Spannung ab einer Stromdichte von 1,8 A/cm²

ein. Bei einem Wasserstoffpartialdruck von 0,05 bricht die Spannung sogar schon ab einer Stromdichte von 0,4 A/cm² zusammen.

Leistung bei Variation der Temperatur

In Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 sind die Veränderung der Kennlinie und des Impedanzspektrums bei 800 und 700 °C bei der Variation der Partialdrücke gezeigt. Mit Verringerung der Temperatur nimmt die Stromdichte stark ab und die Impedanz zu. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1, einem Wasserstoffpartialdruck von 0,97 und einer Spannung von 0,7 V beträgt die Stromdichte bei 900 °C 1,50 A/cm², bei 800 °C 0,61 A/cm² und bei 700 °C nur noch 0,21 A/cm².

Mit sinkender Temperatur verändern sich die Verhältnisse der Halbkreise Z_1 und Z_2 im Impedanzspektrum. Bei 900 °C sind die Prozesse Z_{1K} , Z_{2K} und Z_{2A} bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 und einem Wasserstoffpartialdruck von 0,97 etwa gleichgroß. Bei 800 °C ist der Prozess Z_{1K} gegenüber den anderen beiden etwa 4-mal so groß, bei 700 °C etwa 9-mal so groß. Bei 700 °C ist damit Prozess Z_{1K} dominierend unter diesen Betriebsbedingungen.

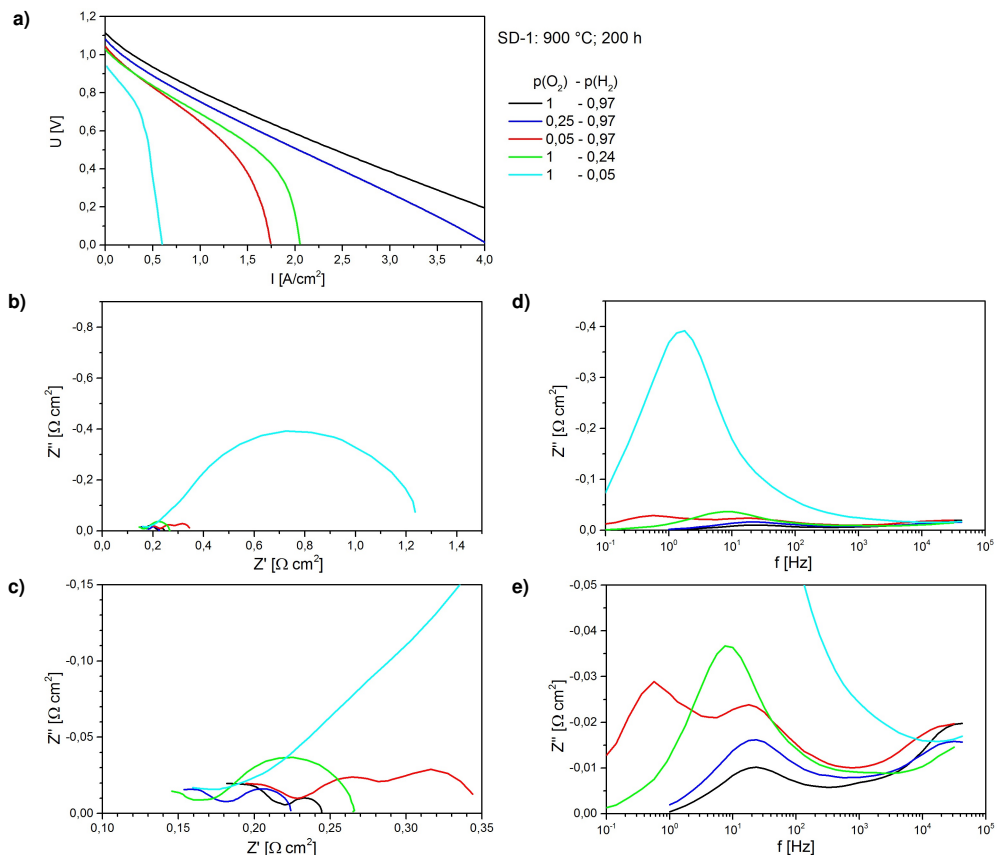


Abbildung 5.7: Kennlinien und Impedanzspektrums der SOFC mit siebgedruckter CGO-Schicht bei 900 °C in Abhängigkeit der Partialdrücke von Sauerstoff auf der Kathode und Wasserstoff auf der Anode;

a) Kennlinien; b) Nyquistdiagramm; c) Bodeplot; d) Nyquistdiagramm Ausschnitt; e) Bodeplot Ausschnitt.

Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf das Impedanzspektrum nimmt generell mit sinkender Temperatur ab. Es ist immer noch eine Zunahme des Vorwiderstandes festzustellen, der Prozess Z_{2K} verändert sich allerdings nur noch geringfügig. Der Prozess Z_{3K} tritt bei 800 °C und 700 °C auch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,05 nicht auf.

Auch der Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks sinkt mit abnehmender Temperatur. Bei 800 °C ist noch eine deutliche Zunahme des Prozesses Z_{2A} bei $p(\text{H}_2) = 0,05$ festzustellen, bei 700 °C ist die Zunahme wesentlich geringer. Insgesamt ist dieser Prozess auch nicht mehr so dominierend wie bei 900 °C. Bei 900 °C vergrößert sich der Widerstand von diesem Prozess von etwa $0,02 \Omega\text{cm}^2$ bei $p(\text{H}_2) = 0,97$ auf etwa $1 \Omega\text{cm}^2$ bei $p(\text{H}_2) = 0,05$, das entspricht einer Zunahme um einen Faktor von 50. Bei 800 °C vergrößert er sich von etwa $0,1 \Omega\text{cm}^2$ auf etwa $0,5 \Omega\text{cm}^2$, das entspricht einer Zunahme um einen Faktor von 5. Bei 700 °C vergrößert er sich von etwa $0,15 \Omega\text{cm}^2$ auf etwa $0,4 \Omega\text{cm}^2$, was einem Faktor von 3 entspricht.

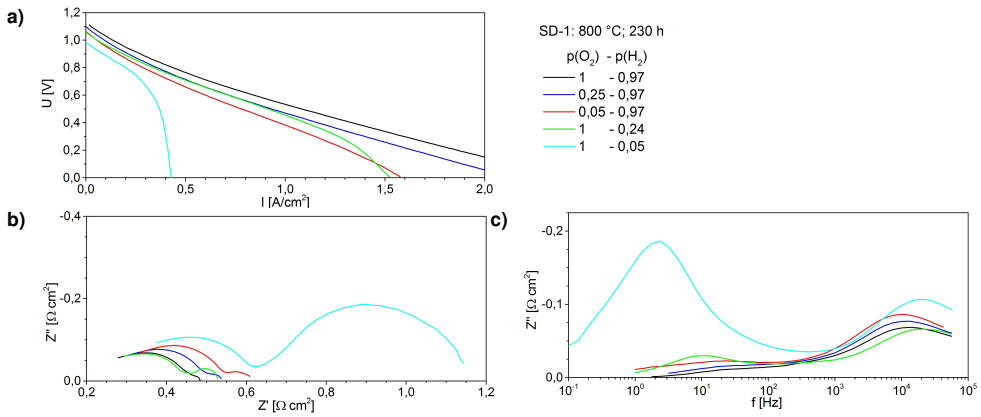


Abbildung 5.8: Kennlinien und Impedanzspektren der SOFC mit siebgedruckter CGO-Schicht bei 800 °C in Abhängigkeit der Partialdrücke von Sauerstoff auf der Kathode und Wasserstoff auf der Anode; a) Kennlinien; b) Nyquistdiagramm; c) Bodeplot.

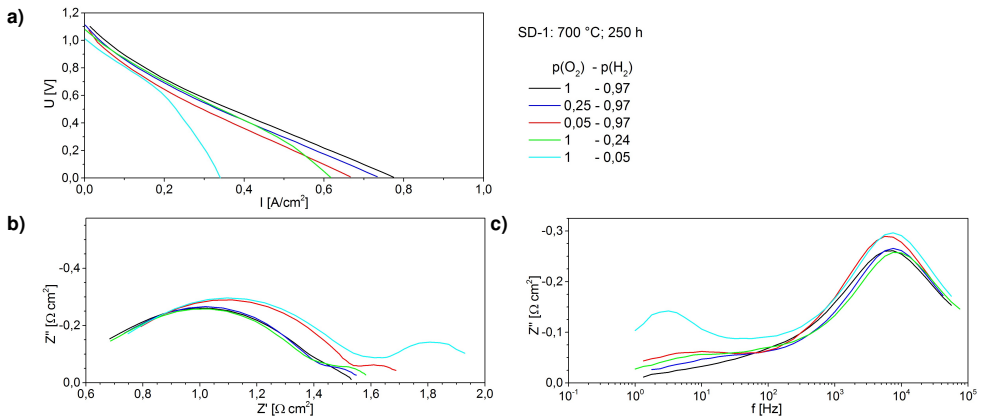


Abbildung 5.9: Kennlinien und Impedanzspektren der SOFC mit siebgedruckter CGO-Schicht bei 700 °C in Abhängigkeit der Partialdrücke von Sauerstoff auf der Kathode und Wasserstoff auf der Anode; a) Kennlinien; b) Nyquistdiagramm; c) Bodeplot.

5.4 Ersatzschaltbild

Durch die vorangegangene Charakterisierung kann das in Abbildung 5.10 gezeigte Ersatzschaltbild aufgestellt werden. Dieses Ersatzschaltbild beschreibt alle drei charakterisierten Zelltypen gleichermaßen, da der Verlauf ihrer Impedanzspektren vergleichbar ist.

Neben dem Vorwiderstand R_0 werden vier Prozesse berücksichtigt, drei Prozesse können der Kathode zugeordnet werden, einer der Anode. Der Vorwiderstand zeigt eine Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode.

Der erste Prozess Z_{1K} hat eine Resonanzfrequenz von etwa 10 - 80 kHz, nimmt stark mit sinkender Temperatur und geringfügig mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode zu. Er wird der Sauerstoffreduktion in der Kathode zugeschrieben. Die Impedanz dieses Prozesses wird durch einen R-CP-Term beschrieben, siehe Gleichung (5.1).

Prozess Z_{2K} bei 5 - 80 Hz wird geringfügig vom Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode und der Temperatur beeinflusst. Daher entspricht er einem Prozess der Kathode. Die Impedanz wird durch ein Gerischer-Element beschrieben, siehe Gleichung (5.2). Dieses beschreibt den elektronischen und ionischen Transport in mischleitenden Materialien [37], wie es das Kathodenmaterial LSCF ist.

Prozess Z_{2A} bei einer Resonanzfrequenz von 5 - 80 Hz zeigt geringe Veränderungen mit der Temperatur, nimmt allerdings stark mit dem Wasserstoffpartialdruck auf der Anode zu. Er wird daher der Anode zugeordnet. Dessen Impedanz entspricht einem Warburg-Element, das die Diffusion in einem endlichen Raum beschreibt, siehe Gleichung (5.3).

Prozess Z_{3K} mit einer Resonanzfrequenz von etwa 1 Hz wird der Diffusionspolarisation der Kathode zugeschrieben. Er tritt nur bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auf der Kathode auf. Die Impedanz wird wieder mit einem Warburg-Element beschrieben, siehe Gleichung (5.4).

Mit sinkender Temperatur nimmt der Grenzwert für den Sauerstoffpartialdruck ab, ab dem dieser Prozess auftritt. Bei 900 °C tritt dieser Effekt bei Sauerstoffpartialdrücken, die kleiner als 0,1 sind, auf. Bei 800 und 700 °C ist dieser Effekt auch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,05 nicht im Impedanzspektrum erkennbar.

Die Prozesse Z_{2K} und Z_{2A} haben ähnliche Resonanzfrequenzen und sind daher im Spektrum überlagert. Einzig das unterschiedliche Verhalten bei Variation der Partialdrücke lässt auf zwei Prozesse schließen.

Da während der Langzeitmessungen nur Impedanzspektren bei hohen Partialdrücken aufgenommen wurden, sind die Veränderungen dieser beiden Prozesse nicht direkt ersichtlich. Im Folgenden wird daher zumeist nur auf die Prozesse Z_{1K} und Z_2 eingegangen, und nicht zwischen den Prozessen Z_{2A} und Z_{2K} unterschieden. Außerdem wird im Folgenden nur ein Ersatzschaltbild aus einem Vorwiderstand und zwei R-CP-Termen verwendet.

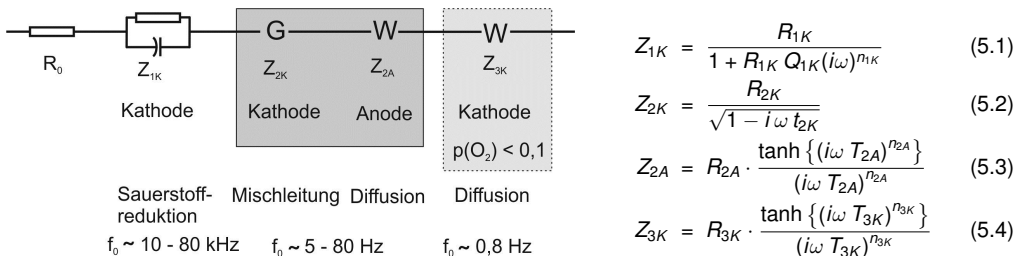


Abbildung 5.10: Ersatzschaltbild der charakterisierten SOFCs.

5.5 Langzeitverhalten

Für jeden Zellentyp wurde eine Zelle über einen Zeitraum von bis zu 1.600 h im Dauerbetrieb gealtert: Zelle S-1 mit gesputterter CGO-Schicht wurde für 700 h betrieben, Zelle EB-1 mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht für 1.600 h und Zelle SD-1 mit siebgedruckter CGO-Schicht für 1.350 h.

Die Zellen wurden überwiegend bei 900 °C, einem Wasserstoffpartialdruck auf der Anode von 0,97 (Rest Wasserdampf) und einem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode von 0,21 (Luft), beziehungsweise 1 betrieben. Die Dauerstrombelastungen betrugen zwischen 0,1 und 1,6 A/cm². Auch die Temperatur und die Partialdrücke wurden für die Charakterisierung immer wieder variiert. Der zeitliche Verlauf von Temperatur, Partialdrücken sowie Strom und Spannung ist in Anhang C für jede Zelle gezeigt.

Für die Vergleichbarkeit der Leistungsdegradation wurde die Spannung bei 0,5 A/cm² aus den Kennlinien berechnet, und die flächenspezifischen Widerstände bei 0,7 V ebenfalls aus der Kennlinie sowie aus den Impedanzspektren berechnet. Diese beiden Kennwerte werden üblicherweise in der Literatur herangezogen [13]. Es werden die Änderungsraten der ermittelten Größen jeweils aus dem Messwert beim Leistungsmaximum W_0 , das heißt zum Zeitpunkt der abgeschlossenen Aktivierung t_0 , und dem zuletzt aufgenommenen Messwert bestimmt W_{Ende} . Die Degradationsrate wird auf den jeweiligen Wert am Leistungsmaximum bezogen und auf 1.000 h umgerechnet. Die Veränderung berechnet sich nach:

$$\text{Veränderung } [\%/1.000 \text{ h}] = \frac{W_0 - W_{Ende}}{W_0} \cdot \frac{1.000 \text{ h}}{t_0 - t_{Ende}} \quad (5.5)$$

Aufgelistet sind diese Degradationsraten im Anhang D.

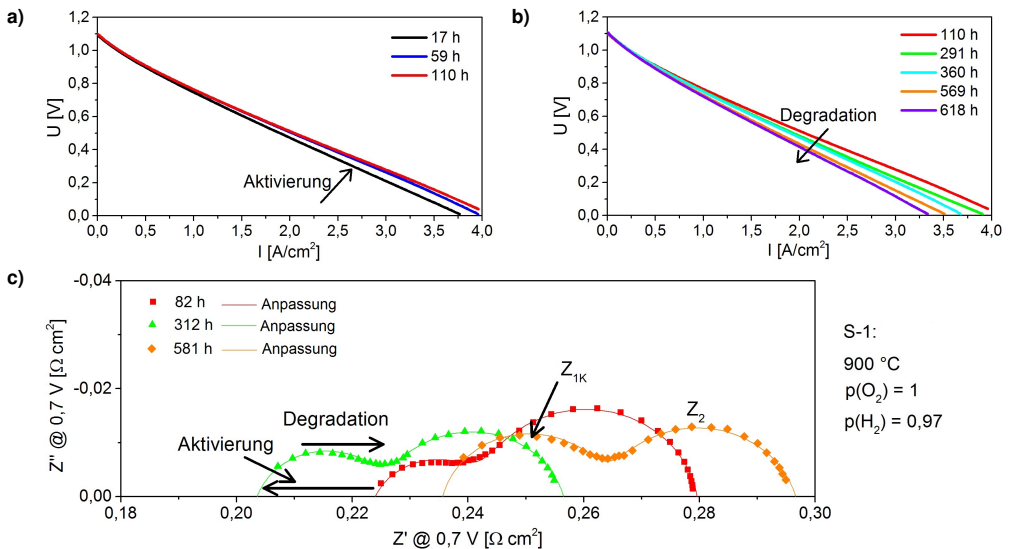


Abbildung 5.11: Alterung der SOFC mit gesputterter CGO-Schicht (S-1); **a)** Kennlinie in der Aktivierungsphase; **b)** Kennlinie in der Degradationsphase; **c)** Impedanzspektren; 900 °C, $p(O_2) = 1$, $p(H_2) = 0,97$ und 0,7 V. Die Anpassung der Impedanzspektren wurde mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus einem Vorwiderstand und zwei R-CP-Elementen vorgenommen.

5.5.1 Gesputterte CGO-Schicht

Zelle S-1 mit gesputterter CGO-Schicht wurde insgesamt für 620 h bei ausschließlich 900 °C, einer Stromdichte von 0,1 A/cm², einem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode von 1 und einem Wasserstoffpartialdruck von 0,97 (Rest Wasserdampf) betrieben. Die Gasströme betrugen bis zu 400 cm³/min. Dies entspricht einer maximalen Gasnutzung von 0,1 % im Dauerbetrieb. Der Verlauf der Spannung unter diesen Betriebsbedingungen ist in Anhang C gezeigt. Während der gesamten Betriebszeit wurden regelmäßig Strom-Spannungs-Kennlinien sowie Impedanzspektren unter den genannten Bedingungen aufgenommen.

Die Veränderung der Kennlinien und Impedanzspektren ist in Abbildung 5.11 gezeigt. In den Kennlinien ist eine Zunahme der Leistung bis 110 h erkennbar. Bis zum Ende des Betriebs dieser Zelle nach 620 h sinkt die Stromdichte und die Leistung nimmt ab. In keiner Kennlinie ist bei hohen Stromdichten ein Einfluss von einer Diffusionspolarisation ersichtlich.

In den Impedanzspektren bei 0,7 V ist die Aktivierung und der spätere Leistungsrückgang erkennbar. Die Impedanz bei 147 h ist geringer als die bei 82 h. Von 147 h nimmt die Impedanz über 312 h bis 581 h zu. Es

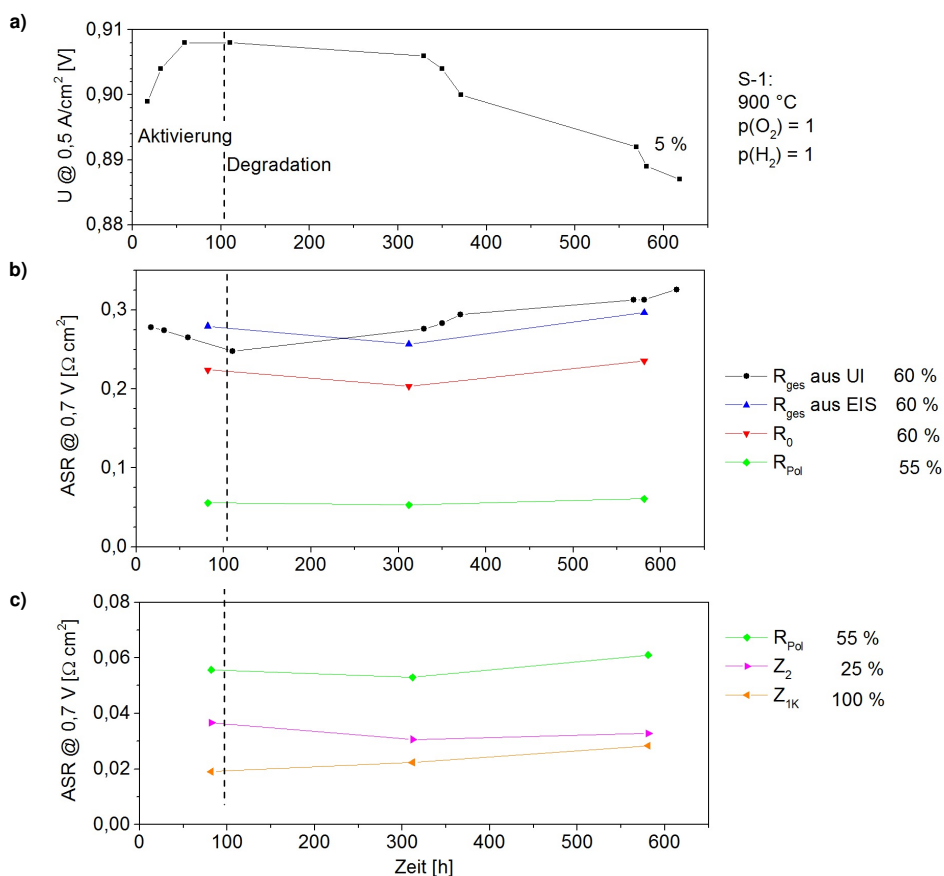


Abbildung 5.12: Alterung der SOFC mit gesputterter CGO-Schicht: Veränderung der Spannung bei 0,5 A/cm² und der Widerstände bei 0,7 V jeweils bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$, $p(\text{H}_2) = 0,97$; **a)** Spannung; **b)** Gesamtwiderstand, Vorwiderstand und Polarisationswiderstand; **c)** Polarisationswiderstand, Impedanz des Prozesses Z_{1K} und Z_2 ; Eingetragen sind außerdem die prozentualen Änderungen bezogen auf dem Wert beim Leistungsmaximum.

ist in erster Linie eine Verschiebung des Impedanzspektrums auf der reellen Achse erkennbar, was einer Reduktion und späteren Zunahme des ohmschen Widerstandes der Zelle entspricht.

Die Impedanz von Prozess Z_{1K} nimmt während des gesamten Betriebs zu. Die Impedanz von Prozess Z_2 nimmt in der Aktivierungsphase (von 82 h nach 312 h) ab, danach nimmt Z_2 mit einer geringeren Rate als Z_{1K} zu.

Abbildung 5.12 zeigt den zeitlichen Verlauf der Spannung bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ und der verschiedenen flächenspezifischen Widerstände bei $0,7 \text{ V}$ (900°C , $p(\text{O}_2) = 1$, $p(\text{H}_2) = 0,97$). Die Spannung ist nach 110 h maximal, damit ist die Aktivierungsphase abgeschlossen. Bei 110 h setzt die Degradationsphase ein, bis 620 h nimmt die Spannung kontinuierlich ab. Die Änderungsraten der ermittelten Größen sind in Abbildung 5.12 mit eingetragen und in Tabelle D.1 im Anhang D aufgeführt. Es ergibt sich ein Spannungsrückgang von $5 \text{ \%}/1.000 \text{ h}$ bei den vorliegenden Betriebsbedingungen.

Der aus der Kennlinie berechnete flächenspezifische Widerstand bei $0,7 \text{ V}$ ist in den ersten 110 h geringer als der aus dem Impedanzspektrum berechnete flächenspezifische Widerstand. Ab etwa 150 h kehrt sich dieses Verhältnis um. Der flächenspezifische Widerstand bei $0,7 \text{ V}$, berechnet aus der Kennlinie und aus dem Impedanzspektrum, nimmt jeweils um $60 \text{ \%}/1.000 \text{ h}$ zu. Auch der Vorwiderstand R_0 und der Polarisationswiderstand R_{pol} nehmen um etwa denselben Anteil zu (60 \% , 55 \%). Auffällig sind die Veränderungen der Polarisationswiderstände Z_2 und Z_{1K} . Während Prozess Z_2 nur geringfügig um $25 \text{ \%}/1.000 \text{ h}$ zunimmt, so ist die Degradationsrate von Prozess Z_{1K} viermal so groß ($100 \text{ \%}/1.000 \text{ h}$). Damit wird die Zunahme der Polarisationsverluste durch Prozess Z_{1K} dominiert.

5.5.2 Elektronenstrahlverdampfte CGO-Schicht

Zelle EB-1 mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht wurde insgesamt für 1.600 h bei wechselnden Bedingungen betrieben. Die Temperatur wurde zwischen 600 und 900°C , die Stromdichte zwischen $0,1$ und $1,6 \text{ A/cm}^2$, der Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode und der Wasserstoffpartialdruck auf der Anode zwischen $0,05$ und 1 variiert. Die Gasströme betrugen bis zu $800 \text{ cm}^3/\text{min}$. Dies entspricht einer maximalen Gasnutzung von 7 \% . Der Verlauf der Betriebszustände ist in Anhang C gezeigt. Während der gesamten Betriebszeit wurden regelmäßig Strom-Spannungs-Kennlinien sowie Impedanzspektren unter den verschiedenen Bedingungen aufgenommen.

Die verschiedenen Betriebszustände können folgendermaßen zusammengefasst werden: Die Zelle wurde überwiegend bei 900°C , $0,2 \text{ A/cm}^2$, einem Sauerstoffpartialdruck von 1 oder $0,21$ und einem Wasserstoffpartialdruck von $0,97$ betrieben. Die Temperatur betrug für insgesamt 1.400 h 900°C , für 200 h lag sie darunter. Die Strombelastung betrug für insgesamt 700 h $0,1 \text{ A/cm}^2$, für 500 h $1,6 \text{ A/cm}^2$, für die restlichen 400 h lag sie zwischen diesen beiden Werten. Der Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode betrug für insgesamt 1.000 h 1 und für 500 h $0,21$. Der Wasserstoffpartialdruck betrug für insgesamt 1.450 h $0,97$. Vor allem die hohe Strombelastung und die hohe Temperatur stellen neben den wechselnden Betriebsbedingungen eine vergleichsweise hohe Beanspruchung der Zelle dar. In den ersten 400 h wurden keine Daten bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 aufgenommen. Daher ist hier der Verlauf der Kennwerte sowohl bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 und von $0,21$ gezeigt.

Die Veränderung der Kennlinien und Impedanzspektren bei 900°C , einem Sauerstoffpartialdruck von $0,21$ und einem Wasserstoffpartialdruck von $0,97$ ist in Abbildung 5.13 gezeigt. In den Kennlinien ist eine Zunahme der Leistung bis 306 h erkennbar. Bis zum Ende des Betriebs dieser Zelle nach 1.600 h sinkt die Stromdichte, und die Leistung nimmt ab. In den Kennlinien der ersten 306 h ist ein geringer Einfluss der Diffusionspolarisation bei hohen Stromdichten erkennbar. Mit fortschreitender Betriebszeit verringert sich dieser Effekt und ist nach 444 h nicht mehr vorhanden.

In den Impedanzspektren bei $0,7 \text{ V}$ ist die Aktivierung in den ersten 240 h und der spätere Leistungsrückgang erkennbar. Die Impedanz bei 240 h ist geringer als die bei 22 h . Von 240 h nimmt die Impedanz bis 1.600 h zu. Es ist vor allem eine Verschiebung des Impedanzspektrums auf der reellen Achse erkennbar, was einer Reduktion, beziehungsweise späteren Zunahme des ohmschen Widerstandes der Zelle

entspricht.

Der Verlauf des Impedanzspektrums verändert sich nicht wesentlich während des Betriebs. Es sind die zwei Prozesse Z_{1K} und Z_2 zu erkennen. Prozess Z_{1K} nimmt im Laufe des Betriebs deutlich zu, Prozess Z_2 weniger deutlich. Auch nach 1.600 h Betrieb ist kein weiterer Prozess im Impedanzspektrum erkennbar. Außerdem sind die beiden Prozesse Z_{2A} und Z_{2K} überlagert und können im Spektrum nicht aufgelöst werden. Daher wird auch hier der Fit mit einem Ersatzschaltbild, bestehend aus einem Vorwiderstand sowie zwei R-CP-Elementen, vorgenommen.

Abbildung 5.14 zeigt den zeitlichen Verlauf der Spannung bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ und der verschiedenen flächenspezifischen Widerstände bei $0,7 \text{ V}$ jeweils bei einem Sauerstoffpartialdruck von $0,21$ sowie von 1 (900°C , $p(\text{H}_2) = 0,97$). Eingetragen sind auch die prozentualen Veränderungen. Aufgelistet sind diese Degradationsraten zudem im Anhang D. Die Spannung bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ ist nach 306 h maximal und nimmt dann bis 1.600 h kontinuierlich ab. Es ist ein abrupter Rückgang der Spannung zwischen den Werten bei 306 h und 444 h ersichtlich.

Die Zelle wurde sowohl nach 316 h als auch nach 336 h heruntergefahren und wieder hochgefahren. Beim erneuten Anfahren hatte sich die Leistung drastisch verschlechtert, weshalb der Versuch bei 336 h wieder unterbrochen wurde. Es konnte eine mangelnde Kontaktierung als Ursache des Leistungsrückgangs identifiziert werden. Es wurden neue Pt-Netze eingesetzt und der Betrieb wieder aufgenommen. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Zelle bis 1.600 h ohne weitere Unterbrechungen betrieben.

Die beiden Unterbrechungen bei 316 h und 336 h führten zu einem sprunghaften Leistungsrückgang. Die Spannung bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ sank zwischen 306 und 444 h um 55 \%/1.000 h . Gleichzeitig nahm auch der Gesamt Widerstand sowie der ohmsche Widerstand sprunghaft zu, wohingegen der Polarisationswiderstand keine Auffälligkeit in dieser Zeitspanne zeigt. Zur Berechnung der Degradationsraten wurde der Startpunkt der Degradation auf den zweiten Wert nach der sprunghaften Änderung (444 h) festgelegt.

Die Degradationsraten ab diesem Zeitpunkt sind für die Kennwerte bei $p(\text{O}_2) = 1$ und $0,21$ in Abbildung 5.14 eingetragen und im Anhang D aufgelistet. Die Degradationsraten sind für die beiden Sauerstoffpartialdrücke vergleichbar. Dies ist zu erwarten, da die Werte für ein und dieselbe Zelle, nur bei einem unterschiedlichen Betriebspunkt aufgenommen wurden. Tendenziell sind die Degradationsraten bei reinem Sauerstoff etwas höher als bei Luft.

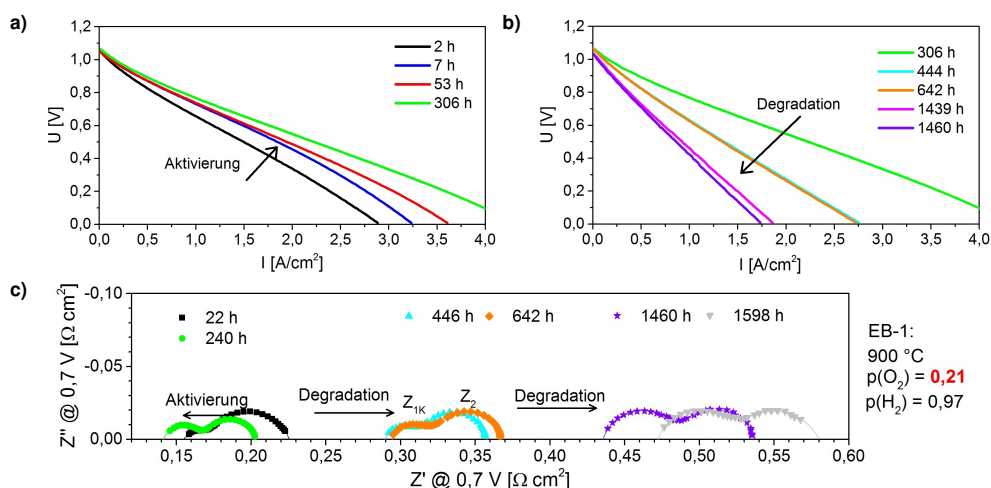


Abbildung 5.13: Alterung der Zelle EB-1 mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht; gezeigt sind die Veränderungen der Kennlinien und Impedanzspektrums bei 900°C , $p(\text{O}_2) = 0,21$, $p(\text{H}_2) = 0,97$ und $0,7 \text{ V}$.

Für reinen Sauerstoff ergibt sich ein Spannungsrückgang von 12 %/1.000 h bei 0,5 A/cm² (Luft: 13 %) (bei 900 °C und $p(\text{H}_2) = 0,97$). Der aus der Kennlinie berechnete flächenspezifische Widerstand bei 0,7 V ist durchweg etwa 0,2 - 0,6 $\Omega \text{ cm}^2$ größer als der aus dem Impedanzspektrum berechnete Wert. Dieser Unterschied nimmt mit steigendem Absolutwert zu.

Der flächenspezifische Widerstand bei 0,7 V, berechnet aus den Kennlinien und den Impedanzspektrern, nimmt um 55 beziehungsweise 60 %/1.000 h zu. Auch der Vorwiderstand R_0 und der Polarisationswiderstand R_{Pol} nehmen um einen vergleichbaren Anteil zu: 60 %/1.000 h und 65 %/1.000 h (Luft: 55 %, 50 %). Wie für die Zelle mit gesputterter CGO-Schicht (S-1) ist auch bei diesem Zellentyp mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht die Degradation von Prozess Z_{1K} stärker als die von Prozess Z_2 . Prozess Z_{1K} nimmt um 140%/1.000 h zu, Prozess Z_2 nimmt um 30 %/1.000 h zu (Luft: 100 %, 25 %). Damit wird die Zunahme der Polarisationsverluste durch Prozess Z_{1K} dominiert.

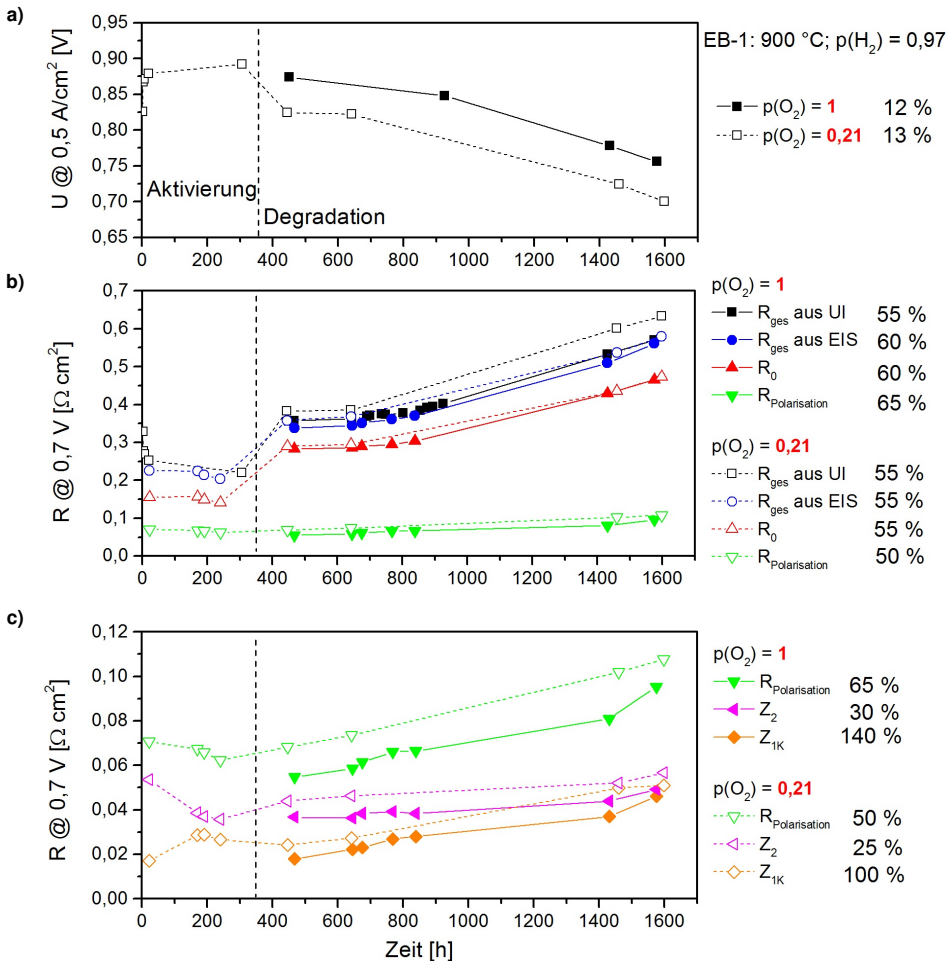


Abbildung 5.14: Alterung der SOFC mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht: Veränderung der Spannung bei 0,5 A/cm² und der Widerstände bei 0,7 V jeweils bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$ und 0,21, $p(\text{H}_2) = 0,97$; **a)** Spannung; **b)** Gesamtwiderstand, Vorwiderstand und Polarisationswiderstand; **c)** Polarisationswiderstand, Impedanz des Prozesses Z_{1K} und Z_2 ; Eingetragen sind außerdem die prozentualen Änderungen bezogen auf dem Wert beim Leistungsmaximum.

5.5.3 Siebgedruckte CGO-Schicht

Zelle SD-1 mit siebgedruckter CGO-Schicht wurde insgesamt für 1.350 h bei wechselnden Bedingungen betrieben. Mit Ausnahme von insgesamt 50 Betriebsstunden betrug die Temperatur 900 °C, der Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode 1 und der Wasserstoffpartialdruck auf der Anode 0,97 (Rest Wasserdampf). Vor allem die Stromdichte wurde stark variiert. Für insgesamt 400 h betrug sie 0,8 A/cm², für 50 h betrug sie 1,6 A/cm². Die restliche Zeit war sie geringer als 0,8 A/cm². Die Gasströme betrugen bis zu 400 cm³_N/min. Dies entspricht einer maximalen Gasnutzung von 0,1 % im Dauerbetrieb. Der Verlauf der Spannung unter diesen Betriebsbedingungen ist in Anhang C gezeigt. Während der gesamten Betriebszeit wurden regelmäßige Strom-Spannungs-Kennlinien sowie Impedanzspektren unter den genannten Bedingungen aufgenommen.

Die Veränderung der Kennlinien und Impedanzspektren bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$ und $p(\text{H}_2) = 0,97$ ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Die Aktivierung ist in der Zunahme der Kennlinien in den ersten 159 h erkennbar. Nach der Aktivierung sinkt die Stromdichte bis zum Ende des Betriebs dieser Zelle nach 1.350 h. In keiner Kennlinie ist bei hohen Stromdichten ein Einfluss von Diffusionspolarisation ersichtlich.

Es wurden zu drei Zeitpunkten (155 h, 209 h, 754 h) Impedanzspektren bei den genannten Vergleichsbedingungen aufgenommen. Es sind analog zu den Zellen S-1 und EB-1 zwei Prozesse erkennbar (Z_{1K} und Z_2). Allerdings ist die Anpassung eines Ersatzschaltbildes bei hohen Frequenzen nur bedingt möglich, da hier keine Daten vorhanden sind. Da bei den Vergleichsbedingungen nur drei Spektren aufgenommen wurden, ist die Interpretation schwierig.

Die in Abbildung 5.15 gezeigten Impedanzspektren zeigen ein anderes Verhalten, als die der anderen beiden Zellen. Vor allem die Veränderung von Prozess Z_{1K} ist auffällig. Zwischen den Spektren bei 155 h und 209 h nimmt dieser Prozess um mehr als 100 % zu. Von 209 h bis 754 h nimmt er geringfügig ab. Prozess Z_2 verändert sich demgegenüber nur geringfügig. Er nimmt von 155 h bis 754 h um 30 %/1.000 h ab. Der ohmsche Widerstand nimmt von 155 bis 209 h ab, und dann bis 754 h wieder zu.

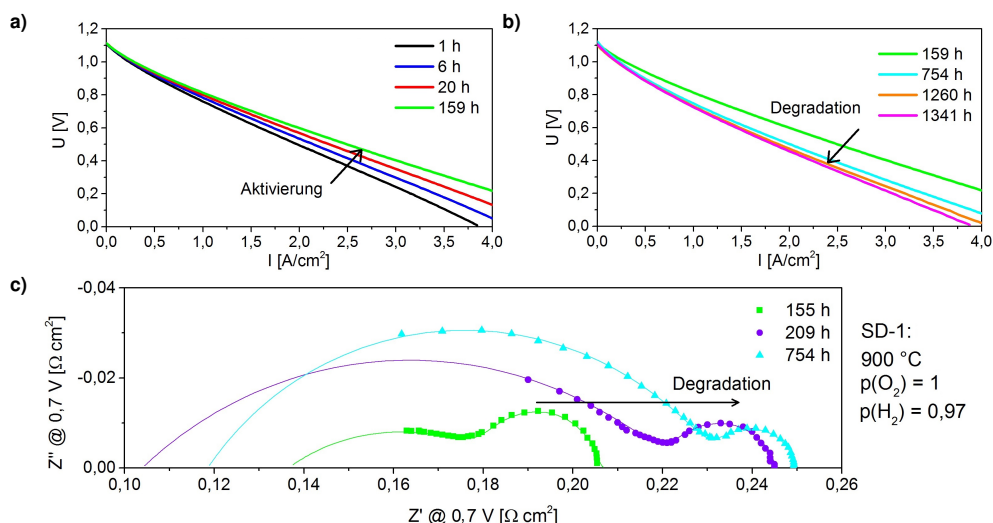


Abbildung 5.15: Alterung der Zelle SD-1 mit siebgedruckter CGO-Schicht; **a)** Kennlinie in der Aktivierungsphase; **b)** Kennlinie in der Degradationsphase; **c)** Impedanzspektrum bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$, $p(\text{H}_2) = 0,97$ und 0,7 V.

Abbildung 5.16 zeigt den zeitlichen Verlauf der Spannung bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ und der verschiedenen flächenspezifischen Widerstände bei $0,7 \text{ V}$ (900°C , $p(\text{O}_2) = 1$ und $p(\text{H}_2) = 0,97$). Die prozentualen Veränderungen der Kennwerte sind mit eingetragen und im Anhang D aufgelistet.

Die Spannung nimmt um $5 \text{ } \%/1.000 \text{ h}$ bei diesen Betriebsbedingungen ab. Der flächenspezifische Widerstand bei $0,7 \text{ V}$, berechnet aus der Kennlinie, nimmt um $30 \text{ } \%/1.000 \text{ h}$ zu. Der flächenspezifische Widerstand bei $0,7 \text{ V}$, berechnet aus dem Impedanzspektrum, nimmt von 155 bis 754 h um $35 \text{ } \%/1.000 \text{ h}$ zu. Dies ist vergleichbar zu der Veränderung des aus der Kennlinie berechneten Widerstandes.

Die Veränderungen des Vorwiderstands R_0 und des Polarisationswiderstands R_{Pol} verläuft abweichend zu den Veränderungen des Gesamtwiderstandes und zu den anderen beiden Zellen. Der Vorwiderstand nimmt von 155 bis 754 h um $20 \text{ } \%/1.000 \text{ h}$ ab und der Polarisationswiderstand um $145 \text{ } \%/1.000 \text{ h}$ zu. Weiter auffällig ist, dass der Polarisationswiderstand ab 209 h größer als der Vorwiderstand ist. Hier ist Prozess Z_{1K} deutlich größer als Z_2 .

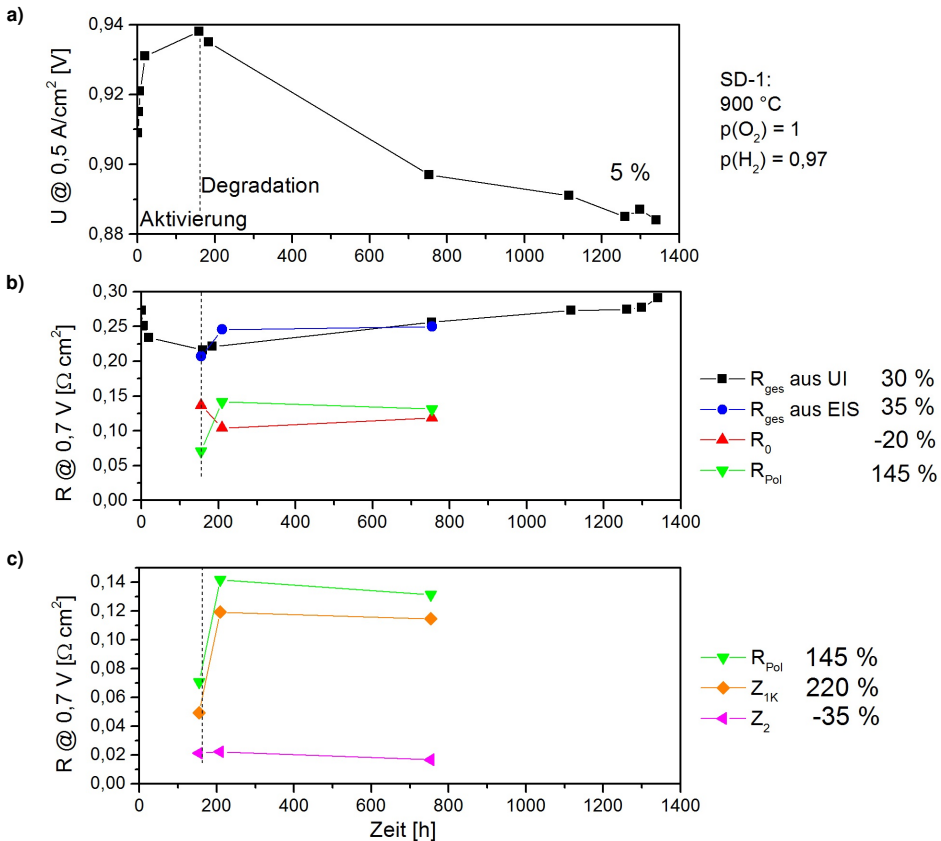


Abbildung 5.16: Alterung der SOFC mit siebgedruckter CGO-Schicht: Veränderung der Spannung bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ und der Widerstände bei $0,7 \text{ V}$ jeweils bei 900°C , $p(\text{O}_2) = 1$, $p(\text{H}_2) = 0,97$; **a)** Spannung; **b)** Gesamtwiderstand, Vorwiderstand und Polarisationswiderstand; **c)** Polarisationswiderstand, Impedanz des Prozesses Z_{1K} und Z_2 .

5.6 Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Degradation der im Forschungszentrum Jülich hergestellten Festoxid-Brennstoffzelle mit LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode elektrochemisch sowie morphologisch charakterisiert. Es wurden drei Zellentypen untersucht, die sich in der Präparation der CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Diffusionsbarriere unterscheiden.

Streueung der Messdaten

Es wurden drei Zellen mit gesputterter CGO-Schicht, vier Zellen mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht und eine Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht charakterisiert. Abbildung 5.17 zeigt den Vergleich der verschiedenen Zellen. Abgebildet ist die Stromdichte bei 900 °C, 0,7 V, einem Wasserstoffpartialdruck auf der Anode von 0,97 und einem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode von 1, beziehungsweise 0,21. Eingetragen sind auch die jeweiligen Literaturwerte, die aus [13] extrapoliert wurden.

Auffällig ist die große Schwankung innerhalb der jeweiligen Zelltypen und auch die relativ geringe Leistung aller Zellen im Vergleich zu den Literaturwerten. Bei allen Zellen war die Stromdichte wesentlich geringer als vergleichbare Literaturdaten [13]. Die beste der Zellen mit gesputterter CGO-Schicht (S-1) erreichte eine Stromdichte von 2,6 A/cm², was 65 % des Literaturwerts entspricht, die beste Zelle mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht (EB-1) erreichte 1,7 A/cm² (50 % des Literaturwerts) und die Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht (SD-1) erreichte 2,2 A/cm² (70 % des Literaturwerts). Die Zellen eines Typs wurden identisch hergestellt und sind aus derselben Charge, daher sollten sie eine vergleichbare Leistung aufweisen. In der Literatur wird von Schwankungen zwischen den Leistungen von Zellen einer Charge im Bereich von 5 % berichtet [121].

Eine mögliche Ursache der Leistungsunterschiede kann durch die Kontaktierung im Probenhalter verursacht werden. Wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben ist, werden auf die Anode und die Kathode Platinnetze aufgedrückt. Der Anpressdruck wird von oben durch Federn und von unten durch ein Rohr hergestellt, siehe Abschnitt 5.2.1.

Die verringerte Stromdichte im Vergleich zu den Literaturwerten kann außerdem durch Randeffekte der relativ kleinen Kathodenflächen verursacht werden. Die über Siebdruck aufgetragenen Kathoden haben

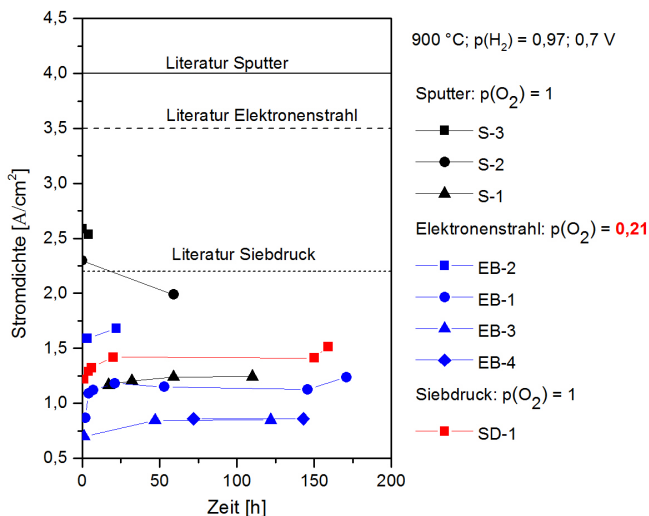


Abbildung 5.17: Vergleich der Stromdichte verschiedener CGO-Schichten bei 900 °C, verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken, p(H₂) = 0,97 und 0,7 V. Literaturwerte extrapoliert aus [13].

keine scharfen Ränder. Es liegen teilweise Risse oder starke Welligkeiten vor. Außerdem hat die Kathode im Querschnitt keine konstante Dicke über die gesamte Breite. Zu den Rändern nimmt die Dicke der Schicht ab, wodurch der flächenspezifische Widerstand in den Randbereichen verringert ist. Insgesamt wird die optisch bestimmte Kathodenfläche etwas überschätzt. Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kathoden mit einer Fläche von $0,5 \text{ cm}^2$ kann der Randbereich etwa 10 % der Gesamtkathodenfläche betragen. Bei Blum *et al.* haben die Zellen eine Kathodenfläche von 16 cm^2 [13]. Der Randbereich beträgt hier etwa nur 1 % und ist daher vernachlässigbar.

Der Vergleich absoluter Zelleistungen ist daher nicht möglich. Vielmehr können nur die relativen Leistungsänderungen untereinander sowie mit Literaturwerten verglichen werden. Der mittels Impedanzspektroskopie bestimmte Polarisationswiderstand unterliegt nicht diesen Schwankungen und ist daher eine geeignete Kenngröße. Der ohmsche Widerstand hingegen, ist wiederum nicht repräsentativ und nur seine relative Änderung ist aussagekräftig.

Kennlinie

Der Verlauf der Kennlinien ist für die drei Zelltypen vergleichbar. Alle haben eine offene Zellspannung von etwa 1,08 V (900°C , $p(\text{O}_2) = 1$, $p(\text{H}_2) = 0,97$). Bei geringen Stromdichten ist der starke Abfall der Spannung aufgrund von Aktivierungsüberspannungen vorhanden. Bei diesen hohen Partialdrücken verlaufen die Kennlinien selbst bei hohen Stromdichten von über 3 A/cm^2 linear, es ist kein Einfluss von Diffusionspolarisationen ersichtlich.

Impedanzspektrum

Auch der Verlauf der Impedanzspektren der drei Zelltypen ist vergleichbar. Die Impedanzspektren sind alle durch ein Ersatzschaltbild aus bis zu vier Prozessen beschreibbar. Die Vorwiderstände streuen stark zwischen den verschiedenen Proben. Dies kann entweder einem unterschiedlichen ohmschen Widerstand der Zellen, oder einer unterschiedlichen Kontaktierung der Zellen, wie zuvor beschrieben, zugeordnet werden. Die Polarisationswiderstände sind allerdings vergleichbar.

Der Vergleich der Impedanzspektren mit der Literatur ist schwierig, da nur wenige Veröffentlichungen ähnliche SOFCs charakterisieren, siehe Kapitel 3.2. Außerdem werden die Messungen bei anderen Bedingungen und oft bei offener Zellspannung vorgenommen.

Der Verlauf der Impedanzspektren der charakterisierten Zellen in der vorliegenden Arbeit ist vergleichbar mit anderen Untersuchungen an den identischen Zellen. Bei Leonide *et al.* [116, 117, 122] sind ebenfalls zwei Prozesse zu identifizieren. Der Polarisationswiderstand beträgt $0,34 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ (757°C , offene Zellspannung, $p(\text{O}_2) = 0,21$, $p(\text{H}_2) = 0,95$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,05$) gegenüber $1 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ (700°C), beziehungsweise $0,3 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ (800°C) der vorliegenden Arbeit (allerdings bei $0,7 \text{ V}$, $p(\text{O}_2) = 0,2$, $p(\text{H}_2) = 0,97$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,03$). Der Polarisationswiderstand der erhaltenen Messungen ist daher mit den Ergebnissen von Leonide *et al.* vergleichbar.

Bei Becker *et al.* [82, 121] ist der Verlauf der Impedanzspektren der identischen Zellen ebenfalls vergleichbar mit den Messungen in der hier vorliegenden Arbeit. Allerdings ist der Polarisationswiderstand der Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht etwa eine Größenordnung geringer als in der vorliegenden Arbeit (Becker *et al.*: $0,25 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ [82], hier: $2,9 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, 700°C , $p(\text{O}_2) = 0,21/0,2$, $p(\text{H}_2) = 0,95/0,97$, offene Zellspannung/ $0,7 \text{ V}$).

Leonide *et al.* haben für die Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht ein Ersatzschaltbild besteht aus bis zu 5 Prozessen entwickelt [116, 117, 122]. Prozess R_{1C} mit einer Resonanzfrequenz von $0,3 - 10 \text{ Hz}$ wird für niedrige Sauerstoffpartialdrücke der Sauerstoffdiffusion in der Kathode zugeschrieben. Dieser Prozess entspricht Prozess Z_{3K} . Prozess R_{2C} mit einer Resonanzfrequenz von $2 - 500 \text{ Hz}$ wird dem Sauerstoffoberflächen austausch und der Sauerstoffionendiffusion im LSCF zugeordnet. Bezüglich der Elektrochemie entspricht dieser Prozess Z_{1K} . Allerdings tritt Prozess Z_{1K} in dieser Arbeit bei wesentlich höheren Frequenzen von $10 - 80 \text{ kHz}$ auf.

Leonide *et al.* konnten drei Prozesse der Anode zuordnen. Prozess R_{1A} bei $4 - 10 \text{ Hz}$ wird der Gasdiffusion im Anodensubstrat zugeordnet. Dieser Prozess konnte auch in dieser Arbeit identifiziert werden (Z_{2A}). Darüber hinaus wurden noch zwei weitere Anodenprozesse identifiziert, die in dieser Arbeit nicht zu

beobachten waren. Prozess R_{2A} und R_{3A} bei 0,2 - 3 kHz und 3 - 5 kHz werden durch die Gasdiffusion und den Ladungstransfer in der Anodenfunktionsschicht verursacht.

Es ist allerdings anzumerken, dass die Impedanzspektren bei Leonide *et al.* bei einem sehr hohen Wasserdampfpartialdruck auf der Anode von bis zu 0,65 aufgenommen wurden. Der Wasserdampfanteil im Anodengas beträgt in der vorliegenden Arbeit konstant 0,03. Außerdem wurden Zellen mit einem etwa dreimal so dicken Anodensubstrat (1,5 mm) im Vergleich zu den in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Zellen verwendet. Die Unterschiede im Ersatzschaltbild, vor allem in Bezug auf den Anteil der Anode am Polarisationswiderstand, kann durch die dickere Anode verursacht werden. Bei einer dickeren Anode muss das Brenngas über eine längere Strecke bis zu den elektrochemisch aktiven Bereichen transportiert werden, und auch das Produktwasser wieder aus der Anode herausgeleitet werden. Dadurch können hier eher Diffusionsüberspannungen auftreten.

Der Vergleich der verschiedenen Ergebnisse wird zudem durch die unterschiedlichen Messparameter erschwert. Die verschiedenen Beiträge im Impedanzspektrum können bei verschiedenen Überspannungen und bei verschiedenen Partialdrücken unterschiedlich stark ausgeprägt sein.

Abhängigkeit von den Partialdrücken

Der ohmsche Widerstand zeigt in der vorliegenden Arbeit eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode (siehe Abbildung 5.5). Schon bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 ist das Spektrum gegenüber dem bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,5 auf der reellen Achse verschoben. Dies könnte auf eine Veränderung der elektronischen Leitfähigkeit des Kathodenmaterials LSCF bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken hinweisen. Bei Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks wird Sauerstoff in das LSCF ein- oder ausgebaut, wodurch sich die Struktur und damit die Leitfähigkeit des Materials ändern kann.

Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf das Impedanzspektrum nimmt generell mit sinkender Temperatur ab (siehe Abbildungen 5.7 - 5.9). Es ist immer noch eine Zunahme des Vorwiderstandes festzustellen, der Prozess Z_{2K} verändert sich allerdings nur noch geringfügig. Der Prozess Z_{3K} tritt bei 800 °C und 700 °C auch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,05 nicht auf.

Die Temperaturabhängigkeit der Kathodenprozesse könnte durch die niedrigere Stromdichte bei geringerer Temperatur erklärt werden. Bei 900 °C, $p(O_2) = 1$, $p(H_2) = 0,97$ und 0,7 V beträgt die Stromdichte 1,50 A/cm² (159 h, SD-1). Bei 700 °C beträgt die Stromdichte bei diesen Bedingungen nur 0,21 A/cm² (250 h, SD-1). Entsprechend groß sind auch die Unterschiede in der Stromdichte bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,05. Damit fließt bei 700 °C ein wesentlich geringerer Strom durch die Zelle, und entsprechend weniger Sauerstoff wird umgesetzt. Somit sollten bei 700 °C Diffusionsüberspannungen der Kathode erst bei geringeren Sauerstoffpartialdrücken, als in diesen Messungen vorlagen, auftreten.

Auch der Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks sinkt mit abnehmender Temperatur (siehe Abbildungen 5.7 - 5.9). Bei 800 °C ist noch eine deutliche Zunahme des Prozesses Z_{2A} bei $p(H_2) = 0,05$ festzustellen, bei 700 °C ist die Zunahme wesentlich geringer. Insgesamt ist der Anodenprozess auch nicht mehr so dominierend wie bei 900 °C. Bei 900 °C vergrößert sich der Widerstand von diesem Prozess von etwa 0,02 Ωcm^2 bei $p(H_2) = 0,97$ auf etwa 1 Ωcm^2 bei $p(H_2) = 0,05$ (Zelle SD-1), das entspricht einer Zunahme um einen Faktor von 50. Bei 800 °C vergrößert er sich um einen Faktor von 5 (0,1/0,5 Ωcm^2). Bei 700 °C vergrößert er sich um einen Faktor von 3 (0,15/0,4 Ωcm^2). Die Abnahme des Einflusses des Wasserstoffpartialdrucks ist wieder mit der Abnahme der Stromdichte mit der Temperatur zu erklären. Sinkt die Stromdichte, so nimmt auch der Umsatz an Wasserstoff ab, wodurch erst ein geringerer Wasserstoffpartialdruck zu größeren Diffusionsüberspannungen führt.

Vergleich der Kennwerte

Abbildung 5.18 vergleicht die aus den Impedanzspektren berechneten Widerstände der drei Zellentypen bei 900 °C, $p(H_2) = 0,97$ und 0,9 V. Die Spektren der drei Zellen mit gesputterter und der einen Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht sind bei $p(O_2) = 1$ aufgenommen, die der vier Zellen mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht bei $p(O_2) = 0,21$.

Die Vorwiderstände aller Zellen liegen zwischen $0,06$ und $0,26 \Omega\text{cm}^2$, die Polarisationswiderstände zwischen $0,07$ und $0,15 \Omega\text{cm}^2$, die Gesamtwiderstände zwischen $0,1$ und $0,4 \Omega\text{cm}^2$. Zum Vergleich der Zellen untereinander eignet sich der Polarisationswiderstand besser als der Vorwiderstand, da dieser stark durch die Kontaktierung beeinflusst wird, und somit nicht direkt eine Eigenschaft der Zelle ist. Der Mittelwert der Zellen mit gesputterter CGO-Schicht hat für alle drei Widerstände den kleinsten Wert.

Zu Anfang des Zellbetriebes entspricht der Mittelwert von Prozess Z_{1K} etwa 35 % des Polarisationswiderstandes und Prozess Z_2 etwa 65 % bei allen drei Zelltypen. Da Prozess Z_2 einen Kathoden- und einen Anodenprozess beinhaltet ist der Anteil der Kathode am Polarisationswiderstand damit zu Anfang des Betriebs mindestens 35 %.

Bei den bei Leonide *et al.* bestehenden Betriebsbedingungen hat die Anode gegenüber der Kathode den größeren Anteil am Polarisationswiderstand [116, 117, 122]. Bei Endler-Schuck *et al.* [118–120] wird ebenfalls der Anode der größte Anteil an den Polarisationswiderständen zugeschrieben, bei 900°C sind es 90 %. Dieser große Anodenanteil kann in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden, da hier die Anode maximal 65 % vom Polarisationswiderstand bei 900°C ausmacht. Der hohe Anteil der Anode an der Polarisationswiderständen bei Leonide *et al.* und Endler-Schuck *et al.* kann wiederum auf die etwa dreimal so dicke Anode sowie auf die Messung bei offener Zellspannung zurückgeführt werden.

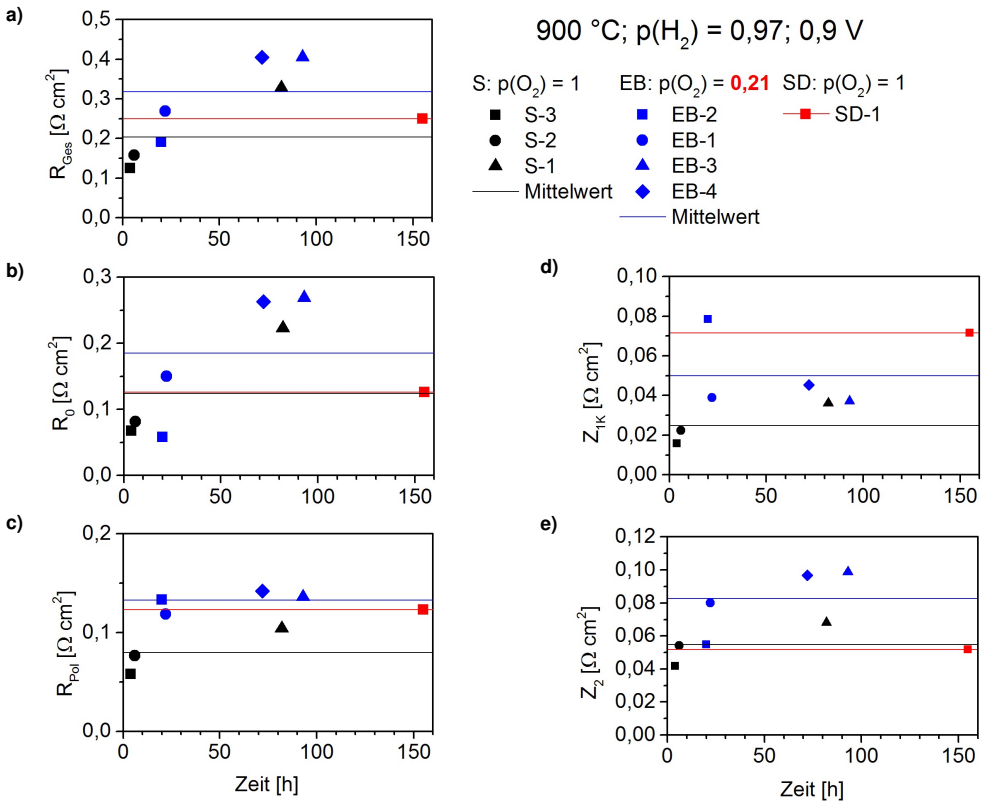


Abbildung 5.18: Vergleich der Widerstände der drei Zelltypen bei 900°C , $p(\text{H}_2) = 0,97$ und $0,9 \text{ V}$. Die Werte der Zellen mit gesputterter und siebgedruckter CGO-Schicht sind bei $p(\text{O}_2) = 1$, die der Zellen mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht bei $p(\text{O}_2) = 0,21$ aufgenommen;

a) Gesamtwiderstand R_{Ges} ; b) Vorwiderstand R_0 ; c) Polarisationswiderstand R_{Pol} ; d) Impedanz des Prozesses Z_{1K} ; e) Impedanz des Prozesses Z_2 .

Degradationsverlauf

Abbildung 5.19 zeigt die Degradation der drei gealterten SOFCs mit verschiedenen CGO-Schichten bei 900 °C, einem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode von 1 und einem Wasserstoffpartialdruck von 0,97 (Rest Wasserdampf). Gezeigt sind folgende Kennwerte: Die Spannung bei 0,5 A/cm², der Gesamtwiderstand berechnet aus der Kennlinie sowie aus dem Impedanzspektrum, der ohmsche Widerstand, der Polarisationswiderstand sowie die Widerstände von Prozess Z_{1K} und Z_2 (alle Widerstände bei 0,7 V).

Bei allen Zellen ist eine Leistungszunahme in den ersten hundert Betriebsstunden festzustellen. Die Zunahme der Stromdichte in den ersten hundert Stunden ist gemäß der Literatur zu erwarten [182, 183]. In den ersten Stunden sintert die Anode, wodurch die Zelle aktiviert wird.

Neben den unterschiedlichen Betriebsbedingungen der Zellen bestehen für alle Zellen jeweils zusätzliche Rahmenbedingungen, die die Vergleichbarkeit der Degradation erschweren. Für Zelle EB-1 besteht die Ausnahme darin, dass die Werte der ersten 444 h nicht mit den restlichen Werten verglichen werden können. Die Zelle wurde bei 316 h und 336 h jeweils ab- und wieder angeschaltet, wodurch sich der ohmsche Widerstand stark verändert hat. Für die Berechnung der Degradationsraten werden daher nur Werte ab 444 h Betrieb betrachtet. Für Zelle SD-1 wurden drei Impedanzspektren bei den Vergleichsbedingungen aufgenommen. Die Spektren zeigen einen unerwarteten Verlauf, dies ist im Verhalten des Polarisationswiderstandes und des Prozesses Z_{1K} ersichtlich. Somit sind die Ergebnisse der Impedanzmessungen der Zelle SD-1 nur bedingt vergleichbar.

Aufgrund der angesprochenen Streuung der Leistung der einzelnen Zellen ist ein Vergleich der Gesamtwiderstände und der ohmschen Widerstände nicht möglich. Entweder waren die Zellen unterschiedlich gut kontaktiert, oder sie unterscheiden sich in ihrer Leitfähigkeit.

Der Vergleich der Polarisationswiderstände der verschiedenen Zellen ist möglich, da dieser unabhängig von der Kontaktierung ist. Im Verlauf der Polarisationswiderstände fällt Zelle SD-1 aus dem Trend der anderen beiden Zellen heraus. Von 155 auf 209 h steigt bei Zelle SD-1 der Prozess Z_{1K} und damit auch der Polarisationswiderstand stark an. Die Werte sowie der Verlauf der Polarisationswiderstände von Zelle EB-1 und S-1 sind vergleichbar. Für Zelle EB-1 und S-1 sind die Prozesse Z_{1K} und Z_2 vergleichbar groß. Für Zelle SD-1 ist Z_{1K} wesentlich größer als Z_2 . Der Prozess Z_{1K} ist für Zelle SD-1 größer als für die anderen beiden Zellen, der Prozess Z_2 kleiner.

Die Zelle mit gesputterter CGO-Schicht (S-1) und die Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht (SD-1) zeigen beide einen Spannungsrückgang von 5 %/1.000 h. Die Zelle mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht (EB-1) zeigt einen stärkeren Spannungsrückgang von 12 %/1.000 h. Zelle EB-1 wurde im Vergleich zu den anderen beiden Zellen im Mittel bei höheren Stromdichten und teilweise bei geringeren Partialdrücken betrieben. Anhand dieser Ergebnisse kann darauf geschlossen werden, dass eine größere Stromdichte und ein geringerer Sauerstoff- oder Wasserstoffpartialdruck zu einer stärkeren Degradation führen.

Die Berechnung des Spannungsrückgangs ist abhängig von dem jeweils betrachteten Messpunkt, unabhängig von der Dauerstrombelastung. Da die Kennlinie im Allgemeinen gekrümmt ist, sind Strom und Spannung nicht linear zueinander. Daher ist auch eine Änderungsrate bei verschiedenen Stromdichten unterschiedlich. Eine Vergleichbarkeit ist streng genommen nur direkt möglich, wenn die Spannungen bei denselben Stromdichten verglichen werden. Dies erschwert die Vergleichbarkeit dieser Ergebnisse mit den Literaturwerten, da hier die Änderungen nicht unbedingt bei 0,5 A/cm² gegeben sind.

Für die Zellen mit gesputterter CGO-Schicht haben Tietz *et al.* einen Spannungsrückgang von 1 %/1.000 h (bei 750 °C, 0,5 A/cm²) bei einem konstanten Zellbetrieb mit 0,5 A/cm², 750 °C, $p(\text{O}_2) = 0,21$ und $p(\text{H}_2) = 0,97$ festgestellt [17]. Für denselben Zellentyp haben Jordan *et al.* einen Spannungsrückgang von 5 %/1.000 h (bei 700 °C, 0,8 A/cm²) bei ebenfalls konstanten Bedingungen (0,8 A/cm², 700 °C, $p(\text{O}_2) = 0,21$ und $p(\text{H}_2) = 0,97$) festgestellt [25]. Für die Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht haben Mai *et al.* einen Spannungsrückgang von 1 %/1.000 h (bei 800 °C, 0,6 A/cm²) bei einem konstanten Betrieb bei 0,6 A/cm², 800 °C, $p(\text{O}_2) = 0,21$ und $p(\text{H}_2) = 0,97$ festgestellt [82]. Unter der Beachtung, dass diese Spannungsänderungen bei 0,5, 0,6 und 0,8 A/cm² gegeben sind, ist die in dieser Arbeit bestimmte Spannungsänderung von 5 %/1.000 h der Zellen mit gesputterter sowie elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht vergleichbar

mit denen von Tietz, Jordan und Mai.

Auffällig ist aber, dass Mai *et al.* von einem erhöhten Spannungsrückgang bei kleineren Temperaturen und geringeren Stromdichten berichten [82]. Eine Erklärung dafür wird allerdings nicht gegeben. Auch Endler-Schuck *et al.* haben eine höhere Degradation bei geringeren Temperaturen festgestellt. Begründet wird dies hier durch eine Phasenumwandlung des LSCFs. In der vorliegenden Arbeit wird allerdings das gegenteilige Verhalten beobachtet, nämlich dass die Spannungsdegradation mit der Stromdichte zunimmt.

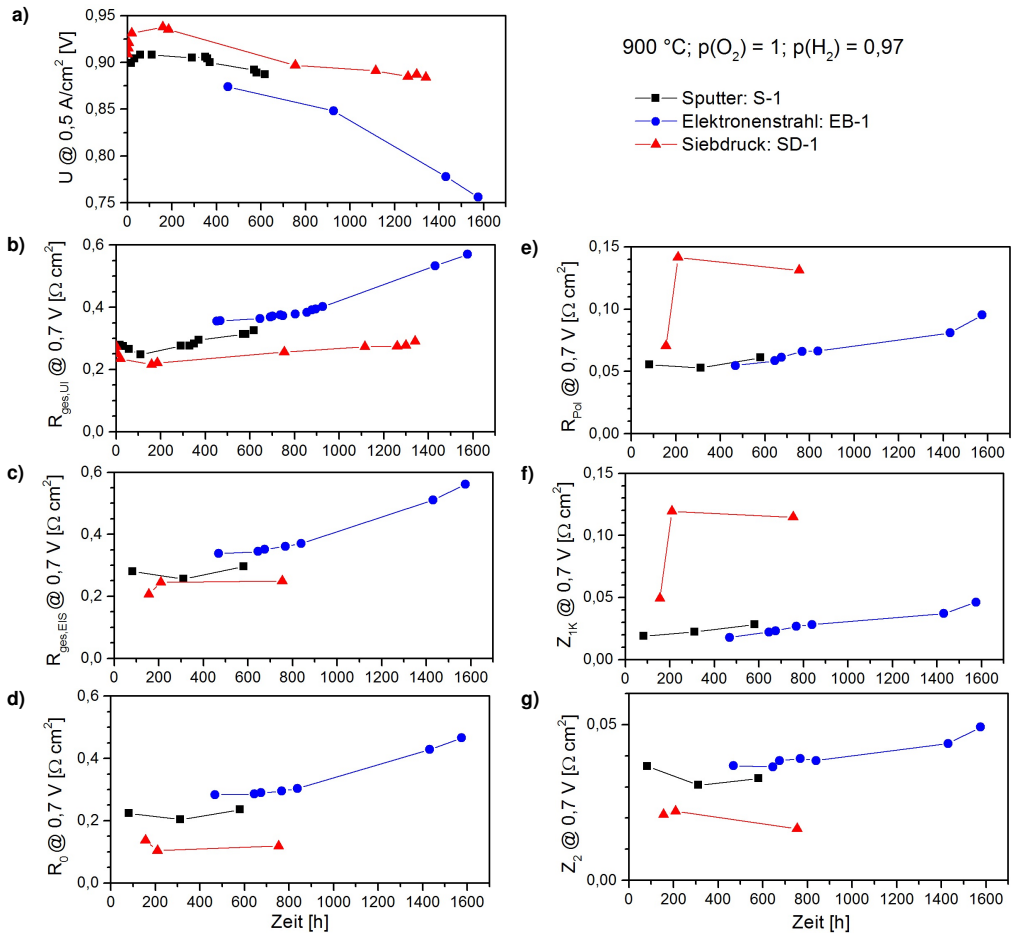


Abbildung 5.19: Degradation der drei SOFCs mit verschiedener präparierter CGO-Schicht: Veränderung der Spannung bei 0,5 A/cm² und der Widerstände bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$, $p(\text{H}_2) = 0,97$, 0,7 V; **a)** Spannung; **b)** Gesamtwiderstand aus UI; **c)** Gesamtwiderstand aus EIS; **d)** Vorwiderstand; **e)** Polarisationswiderstand; **f)** Impedanz des Prozesses Z_{1K} ; **g)** Impedanz Z_2 .

Zunahme der Widerstände

In Tabelle 5.2 sind die prozentualen Veränderungen der oben gezeigten Kennwerte der drei Zellen aufgelistet. Die Veränderung wurde jeweils auf 1.000 h bezogen, und aus dem angegebenen Zeitintervall berechnet (siehe Gleichung 5.5). Für Zelle EB-1 sind die Werte für einen Sauerstoffpartialdruck von 1 und von 0,21 gezeigt. Die Degradationsraten sind bis auf die Veränderung der Polarisationswiderstände vergleichbar für diese beiden Sauerstoffpartialdrücke. Die Unterschiede der Polarisationswiderstände wird durch die starke Veränderung des letzten Datenpunktes bei 1.576 h gegenüber dem vorherigen Verlauf verursacht, siehe Abbildung 5.19.

Bei den Zellen mit gesputterter (S-1) und elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht (EB-1) nahm der Gesamtwiderstand um 60 %/1.000 h zu. Auch der ohmsche Widerstand und der Polarisationswiderstand dieser beiden Zellen nahm jeweils um denselben Anteil von 60 %/1.000 h zu. Für diese beiden Zellen ist demnach die Degradation des ohmschen Widerstandes sowie des Polarisationswiderstandes vergleichbar. Der Gesamtwiderstand der Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht nahm nur halb so stark zu (30 %/1.000 h) wie bei den anderen beiden Zellen. Für die Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht konnte keine Auswertung der Impedanzdaten durchgeführt werden, wodurch nicht zwischen Zunahme des ohmschen und des Polarisationswiderstandes unterschieden werden kann.

Bei den Zelle mit gesputterter (S-1) und elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht (EB-1) ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Änderungen der Polarisationswiderstände von Prozess Z_{1K} und Z_2 festzustellen. Prozess Z_{1K} nimmt jeweils viermal so stark zu wie Prozess Z_2 (S-1: $Z_{1K} +100$ %/1.000 h, $Z_2 +25$ %/1.000 h; EB-1: $Z_{1K} +140$ %/1.000 h, $Z_2 +30$ %/1.000 h). Z_{1K} entspricht der Sauerstoffreduktion in der Kathode. Demnach wird die Degradation des Polarisationswiderstandes bei den Zellen mit gesputterter und elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht durch die Verschlechterung der Sauerstoffreduktion in der Kathode dominiert.

Obwohl die Spannungsänderung der Zellen mit gesputterter (S-1) und elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht (EB-1) unterschiedlich ist, sind die Änderungen der einzelnen Widerstände vergleichbar.

Endler-Schuck *et al.* haben einen anderen Verlauf der Widerstände festgestellt [118–120]. Für Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht wurde bei 900 °C für den ohmschen Widerstand eine Zunahme von 17 %/1.000 h festgestellt ($p(\text{O}_2) = 0,21$, Anodengas $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0,5/0,5$, offene Zellspannung). Der Polarisationswiderstand blieb für die Betriebszeit von 1.500 h konstant (abgesehen von einer anfänglichen Aktivierung von 150 h).

Bei 750 und 600 °C wurde das gegensätzliche Verhalten festgestellt. Der ohmsche Widerstand blieb bei 750 und 600 °C konstant, der Polarisationswiderstand nahm bei 750 °C um 20 %/1.000 h bei 600 °C sogar um 200 %/1.000 h zu. Der Polarisationswiderstand der Anode nahm bei 750 °C um 15 %/1.000 h bei 600 °C um 60 %/1.000 h zu. Der Polarisationswiderstand der Kathode nahm stärker zu als der der Anode (bei 750 °C um 30 %/1.000 h bei 600 °C um 700 %/1.000 h).

Tabelle 5.2: Veränderung der Kennwerte der drei Zellen mit verschiedenen CGO-Schichten bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$ und $p(\text{H}_2) = 0,97$; der Referenzwert ist der jeweilige Wert am Leistungsmaximum; alle Werte sind auf 1.000 h bezogen

	S-1 312 - 581 h	EB-1 468 - 1598 h	SD-1 159 - 754 h
U @ 0,5 A/cm ²	- 5 %	- 12 %	- 5 %
ASR aus U-I @ 0,7 V	60 %	55 %	30 %
ASR aus EIS @ 0,7 V	60 %	60 %	35 %
R_0 @ 0,7 V	60 %	60 %	- 20 %
R_{Pol} @ 0,7 V	55 %	65 %	145 %
Z_2 @ 0,7 V	25 %	30 %	- 35 %
Z_{1K} @ 0,7 V	100 %	140 %	220 %

Endler-Schuck *et al.* vermuten, dass die starke Kathodenalterung durch eine Phasenumwandlung des LSCF's verursacht wird. Diese Vermutung wird allerdings nicht experimentell bestätigt. LSCF scheint bei 900 °C in einer anderen Phase vorzuliegen als bei den niedrigeren Temperaturen. Eine zwischenzeitliche Temperaturerhöhung der bei niedrigeren Temperaturen gealterten Proben auf 900 °C verursacht eine Leistungssteigerung, was durch die Phasenänderung erklärt wird. Eine Bildung von Fremdphasen wird allerdings nicht berichtet. In den mikrostrukturellen Untersuchungen zeigt einzig die bei 900 °C gealterte Probe eine veränderte Porosität der LSCF-Kathode, beziehungsweise eine Überstruktur über den eigentlichen LSCF-Körnern.

Diese Kathodeneigenschaften implizieren, dass die Kathodenalterung durch eine Verringerung der elektrochemischen Eigenschaften des LSCFs verursacht wird. Das LSCF scheint nach dem Sintern der Zelle in einer leistungsfähigeren Phase vorzuliegen. Im Betrieb der Zelle bei 750 oder 600 °C wandelt sich diese Phase dann langsam in eine elektrochemisch weniger aktive Phase um. Wird die Zelle höheren Temperaturen ausgesetzt, so geht das LSCF wieder in die elektrochemisch aktivere Phase über.

Bei Endler-Schuck *et al.* wurden die Zellen unter offener Zellspannung gealtert und nur alle 5 h bei einer Messung der Kennlinie und eines Impedanzspektrums belastet. Daher kann abgeleitet werden, dass die in der vorliegenden Arbeit teilweise starke Strombelastung für die Unterschiede zwischen den Ergebnissen verantwortlich ist. Ist dies der Fall, so werden vor allem die Änderungen des Polarisationswiderstands durch eine Strombelastung erhöht, da bei Endler-Schuck *et al.* bei einem Betrieb ohne Strombelastung keine Zunahme der Polarisationswiderstände bei 900 °C festgestellt wurde.

Becker *et al.* haben die Degradation der Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht bei Dauerbelastung mit 0,3 A/cm² (0,6 A/cm²) bei 800 °C charakterisiert [82]. Es wird von einer Degradation des Gesamtwiderstandes, berechnet aus den Impedanzspektren, von 26 %/1.000 h (19 %/1.000 h) bei 0,3 A/cm² (0,6 A/cm²) und 800 °C (offene Zellspannung, $p(\text{O}_2) = 0,21$, $p(\text{H}_2) = 0,95$) berichtet. Diese Degradation liegt im Bereich der in der vorliegenden Arbeit ermittelten 30 %/1.000 h für die Zelle SD-1. Becker *et al.* entwickelten kein Ersatzschaltbild. Die Degradation wird durch die Zunahme des Polarisationswiderstandes dominiert, aber nicht näher quantifiziert. Auch dieses Verhalten widerspricht den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

Becker *et al.* stellten bei den Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht eine Anreicherung von SrZrO₃ auf dem Elektrolyten nach der Sinterung der Zellen fest [82]. Bei der Auslagerung einer Mischung von YSZ- und LSCF-Pulver wurde nach 200 h bei 800 °C ebenfalls eine Bildung von SrZrO₃ festgestellt. Daraus wird die Theorie der sukzessiven SrZrO₃-Bildung während des Betriebs der Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht aufgestellt. Dies wurde jedoch nicht abschließend verifiziert.

In [121] charakterisieren Becker *et al.* die Degradation der Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht bei denselben Bedingungen wie in [82] die Zellen mit gesputterter CGO-Schicht (0,3 A/cm² (0,6 A/cm²), 800 °C, $p(\text{O}_2) = 0,21$, $p(\text{H}_2) = 0,95$; Impedanzspektren bei offener Zellspannung). Die Zellen mit siebgedruckter und die mit gesputterter CGO-Schicht haben einen gleich großen Polarisationswiderstand, ebenso wie in der vorliegenden Arbeit. Die Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht haben einen größeren ohmschen Widerstand als die Zellen mit gesputterter CGO-Schicht. Dies wird durch das auf dem Elektrolyten nachgewiesene SrZrO₃ erklärt. Der Polarisationswiderstand für beide Zellen nimmt gleich stark zu, im Einklang mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Der ohmsche Widerstand nimmt bei den Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht stärker zu als bei den Zellen mit gesputterter CGO-Schicht. Dies wird durch eine fortwährende Bildung von SrZrO₃ auf dem Elektrolyten der Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht erklärt, jedoch nicht verifiziert. Außerdem wurden nach dem Betrieb bei beiden Zelltypen Co-Fe-Spinelle innerhalb der Kathode nachgewiesen. Die Zunahme des ohmschen Widerstandes für die Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht konnte in der vorliegenden Arbeit nicht quantifiziert werden.

5.7 Zusammenfassung

Die im Forschungszentrum Jülich hergestellten Festoxid-Brennstoffzellen mit einer LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode wurden für drei verschiedene Präparationsmethoden der CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barrierschicht durch Aufnahme von Kennlinien und Impedanzspektren bezüglich ihrer elektrochemischen Leistung und ihres Degradationsverhaltens charakterisiert. Zunächst wurden die Zellen der drei Typen mit einer gesputterten, einer elektronenstrahlverdampften und einer siebgedruckten CGO-Schicht bei Variation der Betriebsbedingungen untereinander verglichen. Dazu wurden Kennlinien und Impedanzspektren bei Temperaturen von 600 - 900 °C, einem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode von 0,05 - 1 (Rest N_2) und einem Wasserstoffpartialdruck auf der Anode von 0,05 - 0,97 (3 % Wasserdampf, Rest N_2) aufgenommen. Die Impedanzspektren wurden nicht nur bei offener Zellspannung, sondern auch bei Überspannungen von 0,9 - 0,2 V gemessen. Es wurde ein Ersatzschaltbild, bestehend aus bis zu vier Prozessen aufgestellt. Dieses beschreibt die Eigenschaften von allen drei Zelltypen.

Zum Vergleich der Eigenschaften der drei Zelltypen wurden folgende Kennwerte jeweils bei 900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$ und $p(\text{H}_2) = 0,97$ herangezogen: Die Spannung bei 0,5 A/cm², der flächenspezifische Widerstand (berechnet aus der Steigung der Kennlinie und aus der Impedanz), der ohmsche Widerstand, der Polarisationswiderstand und die Widerstände der Prozesse Z_{1K} und Z_2 (alle Widerstände bei 0,7 V).

Nach der Eingangscharakterisierung wurde jeweils eine Zelle für jeden CGO-Typ für bis zu 1.600 h betrieben. Die Betriebsbedingungen und die Strombelastungen der Zellen waren unterschiedlich. Während des Dauerbetriebs wurden die Kennwerte regelmäßig bei den Vergleichsbedingungen bestimmt. Die Degradationsraten der Kennwerte wurden jeweils durch den prozentualen Unterschied des Wertes zum Zeitpunkt der maximalen Zelleistung nach Abschluss der Aktivierung (160 - 300 h) bis zum letzten Messwert, bezogen auf 1.000 h berechnet.

Folgende Kernaussagen können aufgestellt werden:

- Die Polarisationswiderstände der drei Zelltypen sind gleich groß. Für die Zellen mit gesputterter und elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht beträgt der Anteil der Kathode am Polarisationswiderstand mindestens 35 %.
- Die Zelle mit gesputterter und die mit siebgedruckter CGO-Schicht weisen unter den vorliegenden Bedingungen eine Spannungsdegradation von 5 %/1.000 h auf. Die Zelle mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht weist eine Spannungsdegradation von 12 %/1.000 h auf.
- Der Gesamtwiderstand nimmt bei der Zelle mit gesputterter und der mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht jeweils um 60 %/1.000 h zu. Bei der Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht nimmt der Gesamtwiderstand nur um 30 %/1.000 h zu.
- Für die Zellen mit gesputterter und elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht nimmt sowohl der ohmsche Widerstand als auch der Polarisationswiderstand um 60 %/1.000 h zu. Bei diesen beiden Zellentypen wird die Degradation zu gleichen Teilen durch die Zunahme des ohmschen Widerstandes und des Polarisationswiderstandes beeinflusst.
- Für die Zellen mit gesputterter und mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht degradiert der Kathodenprozess Z_{1K} viermal stärker als der Anodenprozess Z_{2A} . Die Degradation des Polarisationswiderstandes wird daher durch die Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften der Kathode dominiert.
- Eine höhere Stromdichte sowie verringerte Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserstoff erhöhen die Degradation.

In der Literatur werden die erhaltenen Ergebnisse teilweise bestätigt, zum Teil wird aber auch von einem gegenteiligen Verhalten berichtet.

Der Anteil der Kathode am Polarisationswiderstand von 30 % wird von Leonide *et al.* für Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht bestätigt [116, 117, 122].

In [17, 25, 82] wird von einem mit dieser Arbeit vergleichbaren Spannungsrückgang im Bereich von 1 - 5 % /1.000 h berichtet. Im Gegensatz zu der beobachteten stärkeren Alterung bei einer größeren Strombelastung, berichten Mai *et al.* von einer geringeren Alterung bei höheren Stromdichten [82]. Das in der vorliegenden Arbeit ermittelte Verhalten der stärkeren Degradation bei höheren Stromdichten ist allerdings plausibel. Die Alterung des Gesamtwiderstandes der Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht von 30 %/1.000 h wird von Mai *et al.* bestätigt [82].

Die hier vorhandene Degradation des ohmschen Widerstandes und des Polarisationswiderstandes von jeweils 60 %/1.000 h wird von Endler-Schuck *et al.* nicht bestätigt [118–120]. Hier nahm der ohmsche Widerstand um 17 %/1.000 h zu und der Polarisationswiderstand blieb konstant. Allerdings wurden die Zellen nur bei offener Zellspannung gealtert. Daraus kann geschlossen werden, dass die in der vorliegenden Arbeit beobachtete Degradation des ohmschen Widerstandes und vor allem die des Polarisationswiderstandes nicht materialintrinsisch ist, sondern maßgeblich durch den Brennstoffzellenbetrieb verursacht wird.

Zusammenfassend wird die Degradation der charakterisierten Zellen durch die Zunahme des ohmschen Widerstandes und des Kathodenpolarisationswiderstands dominiert. Hohe Stromdichten und niedrige Partialdrücke von Sauerstoff auf der Kathode und Wasserstoff auf der Anode beschleunigen die Alterung.

6 Sr-Diffusion in CGO-Schichten

Um die Reaktion von Sr aus der LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode und Zr aus dem YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Elektrolyten zu SrZrO_3 zu verhindern, wird eine CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Schicht zwischen der Kathode und dem Elektrolyten platziert. Damit sind LSCF und YSZ nicht in direktem Kontakt. Aufgrund einer geringen Löslichkeit von Sr in CGO kann Sr dennoch aus der Kathode durch die CGO-Schicht zum Elektrolyten diffundieren.

In diesem Kapitel wird die Funktionsweise von CGO-Schichten im Hinblick auf die Sr-Diffusion charakterisiert. Abhängig von verschiedenen kristallinen Strukturen der CGO-Schicht wird die Sr-Korngrenzdiffusion charakterisiert. Damit kann im anschließenden Kapitel die Gesamtmenge an Sr extrapoliert werden, die durch die CGO-Schicht diffundiert, und somit die Menge an SrZrO_3 , die auf dem Elektrolyten entsteht, abgeschätzt werden.

6.1 Probenherstellung

Für die Diffusionsexperimente wurden CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Schichten verschiedener kristalliner Struktur präpariert. Die CGO-Schichten wurden auf YSZ ($\text{Zr}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{O}_{2-\delta}$) Einkristallen der Orientierung (100) (MATECK, Deutschland) mittels Magnetronspütern (CS 400 ES, Von Ardenne Anlagentechnik, Deutschland) abgeschieden.

Zum Magnetronspütern wurde ein metallisches Target (80 at-% Ce und 20 at-% Gd, Reinheit 99,7 %, Treibacher Auermet, Österreich) verwendet. Während der Abscheidung betrug der Ar-Fluss $30 \text{ cm}^3/\text{min}$, der O_2 -Fluss $8 \text{ cm}^3/\text{min}$, der Prozessdruck $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, die Generatorleistung 500 W und die Prozessenergie 1.400 Wh. Die YSZ-Einkristalle wurden bei vier verschiedenen Temperaturen der Substratheizung (800, 600, 400 °C und ohne Heizung) abgeschieden. Die Dicken der CGO-Schichten lagen zwischen 800 und 1.600 nm. Die Proben haben eine Gesamtdicke von 0,5 mm und eine quadratische Fläche von 1 cm^2 .

Als Diffusionsquelle wurde auf die CGO-Schicht SrO mittels Molekularstrahlepitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE; M600 DCA, Finnland) abgeschieden. Dabei wurde das metallische Sr verdampft und in-situ mit einer Plasmasauerstoffquelle oxidiert. Die Substratheizung wurde auf 300 °C eingestellt. Bei dieser geringen Temperatur konnte ein stabiles Aufwachsen des SrOs realisiert werden, ohne dass schon Sr in die CGO-Schicht diffundieren kann. Die SrO-Schichten haben eine Dicke von etwa 20 nm.

Da SrO stark hydrophil ist, wurde die SrO-Schicht durch eine SrTiO_3 -Schicht abgedeckt. Diese wurde ebenfalls mittels MBE aufgedampft. Die Schichten waren an Luft stabil und haben sich nicht abgelöst.

Es wurden 5 verschiedene Probenarten charakterisiert. Die Proben vom Typ EK-5 wurden bei 800 °C abgeschieden. Die Proben vom Typ EK-6 wurden ebenfalls bei 800 °C abgeschieden, sind aber eine andere Charge. Die Proben vom Typ EK-7 wurden bei 600 °C, die Proben vom Typ EK-8 bei 400 °C und die Proben vom Typ EK-9 wurden ohne Substratheizung abgeschieden.

6.2 Experimentelle Durchführung

Zur Charakterisierung der Sr-Korngrenzdiffusion in CGO wurden die Proben in Luft bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert. Die Proben wurden in einen auf die jeweilige Temperatur equilibrierten Kammerofen (Carbolite 12/13, Regler: Eurotherm 902) gelegt. Zur Temperaturüberwachung wurde ein Thermoelement (Ni/CrNi) neben der Probe platziert. Die Auslagerungsdauer wurde so gewählt, dass das Sr nicht die gesamte CGO-Schicht durchquert und sich an der gegenüberliegenden Seite anlagert, da in diesem Fall die Analyse der Diffusionsprofile enorm erschwert wäre. Nach der jeweiligen Auslagerungszeit wurde die Probe aus dem Ofen genommen und in Luft abgekühlt. Durch das sprunghafte Heizen und Abkühlen der Probe kann die Dauer und die Temperatur während des Diffusionsexperiments genau eingestellt werden.

Die Sr-Diffusionsprofile wurden mittels Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS, Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry; IONTOF GmbH, Münster, Deutschland) ermittelt. Zur Bestimmung der Tiefenprofile wurden die Proben mit einem 2 keV Cs^+ -Strahl gesputtert, der typischerweise eine Fläche von $300\text{ }\mu\text{m}^2$ abrastert. Zur Elementanalyse wurde ein 25 keV Bi^{3+} -Strahl verwendet, der eine Fläche von $100\text{ }\mu\text{m}^2$ abrastert. Dabei ergibt sich ein Intensitätsprofil der vorliegenden Elemente von der Probenoberfläche ausgehend in die Probe hinein.

Die Charakterisierung der Morphologie und die Bestimmung der Dicke der CGO-Schichten wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM; Ultra Plus, Zeiss, Deutschland) vorgenommen. Hierzu wurden Aufnahmen der Oberfläche sowie von gebrochenen Querschnitten vorgenommen.

Von den Querschnitten wurden außerdem hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (HRTEM; Libra 200 Cs, Zeiss, Deutschland) vorgenommen. Es wurden FIB-Lamellen (Focused Ion Beam) mit einer Dicke von etwa 100 nm präpariert. Zur Kontaktierung der Proben wurde ein Pt-Film auf die Probe gedampft. Die Pt-Ionen konnten teilweise in die ersten 100 nm der Probe eindringen, wodurch die Abbildungen hier heller erscheinen. Es sind Dunkelfeldaufnahmen (HAADF) gezeigt.

Des Weiteren wurde die Korngrenze im Schnitt parallel zur Probenoberfläche in einem weiteren hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM; CM-20 Field Emission Gun, Philips, Niederlande) untersucht. Mit einer Ga-Ionen-FIB (2 keV) wurde eine etwa 100 nm dicke Lamelle präpariert. Dazu wurde zunächst ein Keil aus der Probe mit dem Ionenstrahl ausgeschnitten, und von diesem die Lamelle abgetrennt. Danach wurde die Lamelle zusätzlich mit einer Nanomühle mit einem 500 eV Ar-Ionenstrahl auf eine Dicke von 30 - 40 nm poliert. Es wurden Hellfeldbilder sowie Elektronenbeugungsbilder (SAED) aufgenommen. Die SAED-Fläche betrug dabei etwa $300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$.

Zur Materialcharakterisierung wurde diese Lamelle mittels Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (Titan G2 80-200 ChemiSTEM, FEI, USA; Super-X EDS mapping, Bruker, USA) untersucht.

Die Strukturuntersuchungen der CGO-Schichten wurden mittels Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction; X'Pert MRD 3050/65, $\text{Cu-K}\alpha$ -Quelle, Philips, Niederlande) vorgenommen. Es erfolgten Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie und es wurden Polfiguren aufgenommen.

6.3 Charakterisierung der kristallinen Struktur der CGO-Schicht

In diesem Kapitel wird die kristalline Struktur der CGO-Schichten mittels Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie sowie Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Es wird die Orientierung der CGO-Schicht sowie die CGO-Korngröße bestimmt.

6.3.1 Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie

Die Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen REM-Aufnahmen der 5 verschiedenen Probenarten mit CGO-Schichten, die bei verschiedenen Substrattemperaturen ($T \leq 800\text{ °C}$) auf YSZ-Einkristalle abgeschieden wurden. Es sind Aufnahmen der Aufsichten und der gebrochenen Querschnitte gezeigt.

Abbildung 6.1 zeigt die Aufsichten der 5 Probenarten. Es sind verschieden große und auch verschieden geformte CGO-Kristalle erkennbar. Außerdem sind zwischen den einzelnen Kristallen Lücken vorhanden. Die Proben einer Charge sind teilweise unterschiedlich. Für die Proben EK-6 bis EK-9 sind jeweils Aufnahmen von zwei Proben gezeigt. Diese Proben wurden jeweils gleichzeitig hergestellt, das heißt sie lagen während der CGO-Abscheidung durch Magnetronputtern nebeneinander in der Sputterkammer. Es ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Abscheidetemperatur und der Kristallitgröße vorhanden.

Die Unterschiede innerhalb einer Charge sind beim Probentyp EK-6 und EK-9 (Abscheiden bei 800 °C und ohne Heizung) in Abbildung 6.1b) und e) besonders deutlich. Die erste Probe vom Typ EK-6 hat in der Aufsicht eher längliche Körner. Die Körner der zweiten Probe sind eher quadratisch. Die Querschnittfläche dieser Körner ist wesentlich geringer als die der ersten Probe.

Bei der ersten Probe des Typs EK-9 sind größere Strukturen mit einem Durchmesser von etwa 100 nm vorhanden, in denen noch kleinere Unterteilungen erkennbar sind. Diese kleineren Strukturen, von etwa 10 nm Durchmesser entsprechen den CGO-Körnern. Die Körner der zweiten Probe des Typs EK-9 sind größer als die der ersten Probe und sind eher quadratisch. Diese Probe des Typs EK-9 weist eine vergleichbare Struktur wie die Proben von Typ EK-8 und EK-7 auf.

In der Aufsicht der Probe vom Typ EK-5 sind die Körner nur schwer erkennbar. Diese Proben wurden analog zu den Proben EK-6 hergestellt, sind aber eine andere Charge. Dennoch erscheinen die Kristallite in der Aufsicht von Probe EK-5 kleiner. Von der abgebildeten Struktur lässt sich hier nur schwer eine Korngröße abschätzen. Die Oberfläche von Probe EK-5 weist eine Strukturierung im Bereich von 20 nm auf.

In den gebrochenen Querschnitt in Abbildung 6.2 ist bei allen Proben eine kolumnare Struktur erkennbar. Die Kolumnen erstrecken sich über die gesamte Schichtdicke, sie sind allerdings beim Brechen der Probe teilweise abgebrochen. Die Kolumnen stehen nicht immer senkrecht zur Probenoberfläche, was durch eine unterschiedliche Positionierung der Proben zum Target während des Beschichtens verursacht worden sein könnte. Die CGO-Schichten haben Dicken von 1.000 nm (EK-5), 800 nm (EK-6), 1.450 nm (EK-7), 1.200 nm (EK-8) und 1.525 nm (EK-9).

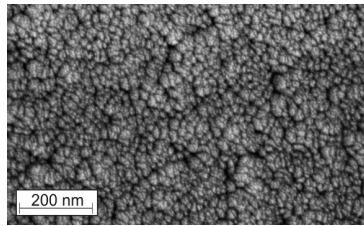
Aus diesen Abbildungen der gebrochenen Querschnitte lässt sich nicht direkt auf die Kristallitgröße schließen. Dies ist vor allem bei Probe EK-9 ersichtlich. Im Querschnitt ist nur die größere Struktur mit einem Durchmesser von etwa 100 nm erkennbar. In dieser Bildauflösung sind die 10 nm breiten Kristalle, die in der Aufsicht (Abbildung 6.1e) links) erkennbar sind, nicht aufzulösen.

In Abbildung 6.3 sind TEM-Aufnahmen der Querschnitte von einer Probe des Typs EK-6 und EK-9 (abgeschieden bei 800 °C und ohne Heizung) gezeigt. Bei der Probe des Typs EK-6 ist ein kolumnares Wachstum deutlich erkennbar. Die Kristallite erstrecken sich über die gesamte Dicke der CGO-Schicht.

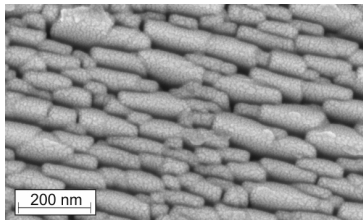
Bei der Probe vom Typ EK-9 ist ebenfalls ein kolumnares Wachstum vorhanden. Hier sind die oben genannten kleineren Kristallite mit einer Breite von etwa 10 nm zu erahnen. Es ist nicht erkennbar, ob sich die Kolumnen über die gesamte CGO-Schicht erstrecken.

Außerdem sind bei dieser Probe Lücken zwischen den einzelnen Kolumnen vorhanden. Diese Lücken sind nur in einer gewissen Tiefe vorhanden, nahe dem Substrat und nahe der Oberfläche erscheint die Schicht

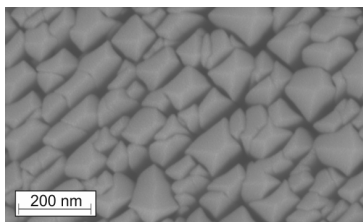
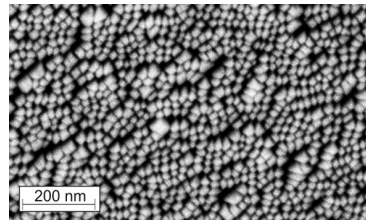
dicht. Diese Lücken können offenem Porenvolumen entsprechen. Bei der Probe, die bei 800 °C abgeschieden wurde (EK-6), sind diese Lücken nicht vorhanden, siehe Abbildung 6.3a).



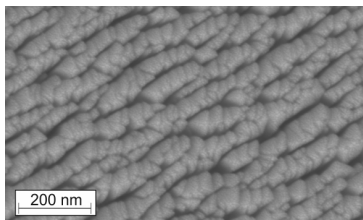
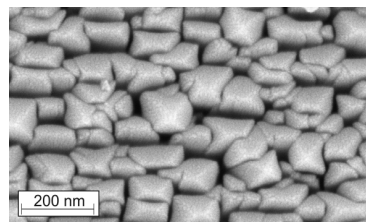
a) CGO abgeschieden bei 800 °C, EK-5



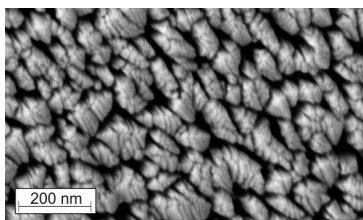
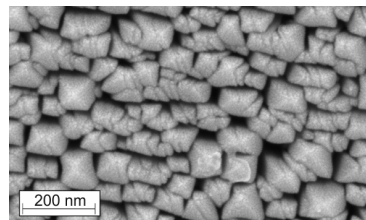
b) CGO abgeschieden bei 800 °C, EK-6



c) CGO abgeschieden bei 600 °C, EK-7



d) CGO abgeschieden bei 400 °C, EK-8



e) CGO ohne Heizung, EK-9

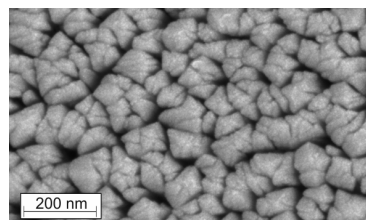
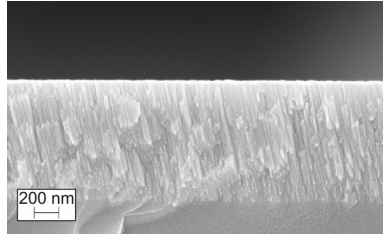
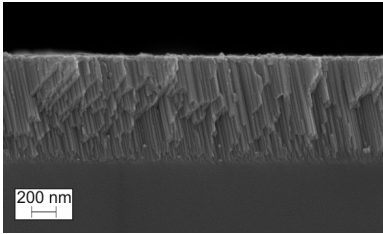


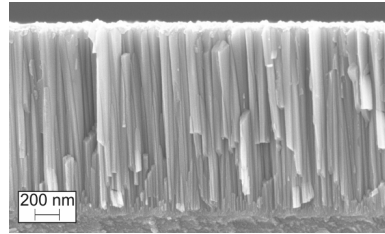
Abbildung 6.1: Aufsichten der CGO-Schichten in Abhängigkeit der Depositionstemperatur; REM, In-Lens Sekundärelektronendetektor.



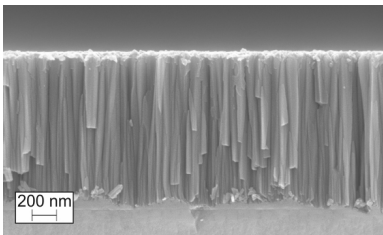
a) CGO abgeschieden bei 800 °C, EK-5



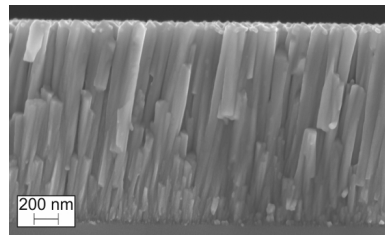
b) CGO abgeschieden bei 800 °C, EK-6



c) CGO abgeschieden bei 600 °C, EK-7



d) CGO abgeschieden bei 400 °C, EK-8

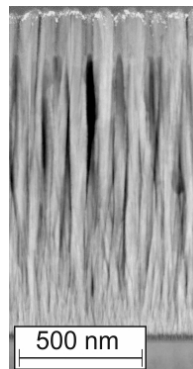


e) CGO ohne Heizung, EK-9

Abbildung 6.2: Querschnitte der CGO-Schichten in Abhängigkeit der Depositionstemperatur; REM, In-Lens Sekundärelektronendetektor; Abbildungen von gebrochenen Proben; die SrO Schicht hat eine Dicke von etwa 20 nm und ist in diesen Abbildungen nur teilweise erkennbar.



a) CGO abgeschieden bei 800 °C, EK-6



b) CGO ohne Heizung, EK-9

Abbildung 6.3: Querschnitte der CGO-Schichten in Abhängigkeit der Depositionstemperatur; STEM HAADF; die hellere Intensität der ersten 100 nm wird durch Pt-Implantation verursacht, s.o..

6.3.1.1 CGO-Korngrenze

Die CGO-Korngrenze wurde im hochauflösendem Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM) mit Abbildungen des Querschnitts sowie in einer Schicht parallel zur Probenoberfläche charakterisiert.

Probentyp EK-9, CGO abgeschieden ohne Heizung

Abbildung 6.4 zeigt eine HRTEM-Hellfeldaufnahme einer Probe, deren CGO-Schicht ohne Substratheizung abgeschieden wurde (EK-9), und außerdem unbehandelt ist. Dies ist dieselbe Probe wie in Abbildung 6.3b). In Abbildung 6.4 wurde eine Stelle ausgewählt, an der die Probe dicht erscheint.

Es ist eine Ansicht des Querschnitts im Bereich der CGO-Schicht gezeigt. Es sind zwei Körner unterschiedlicher Orientierung erkennbar. Die Körner stoßen direkt aneinander, zwischen ihnen ist kein Porenvolumen vorhanden. Die Grenze zwischen den beiden Körnern verläuft schräg durchs Bild von links unten nach rechts oben. An der Grenze zwischen den beiden Körnern ist ein schmaler Bereich mit einer Breite < 1 nm etwas veränderter Struktur erkennbar.

Probentyp EK-6, CGO abgeschieden bei 800 °C

In Abbildung 6.5 sind HRTEM-Hellfeldaufnahmen von einer Probe, deren CGO-Schicht bei 800 °C abgeschieden wurde, gezeigt. In Abbildung 6.6a) ist eine EDX-Aufnahme (Energiedispersive Röntgenanalyse) und in Abbildung 6.6b) ein Elektronenbeugungsbild (SAED) gezeigt. An dieser Probe fand ein Diffusionsexperiment statt (bei 566 °C für 105 min). Die entsprechenden Diffusionsprofile sind in Abbildung 6.10 und 6.11 gezeigt. Die Lamelle wurde parallel zur Probenoberfläche präpariert. Ihre Dicke beträgt etwa 30 - 40 nm. Der Abstand von der Probenoberfläche, bei dem die Lamelle präpariert wurde, konnte nicht genau bestimmt werden, er beträgt etwa 100 - 500 nm.

In Abbildung 6.5 sind zwei Phasen mit einem unterschiedlichen Kontrast erkennbar. Die dunklen Bereiche sind die kristallinen CGO-Körner. Die hellen Bereiche entlang der Korngrenzen erscheinen amorph.

Auffällig ist, dass die CGO-Körner nicht vollständig und auch nicht gleichmäßig von den hellen Bereichen umgeben sind. An einigen Rändern stoßen die CGO-Körner direkt aneinander, an anderen Stellen ist der helle Bereich relativ breit. Die hellen Bereiche benetzt die dunkle Phase damit nicht vollständig.

In Abbildung 6.5b) ist teilweise eine Delokalisierung in den hellen Bereichen erkennbar. Aufgrund der sphärischen Abberation erscheinen die Gitterebenen der kristallinen Bereiche ebenfalls in den hellen Bereichen. In Abbildung 6.5a) sind Moiré-Linien vorhanden. Diese entstehen durch die Interferenz an den nicht perfekt parallelen Ober- und Unterseiten des jeweiligen Kornes.

Abbildung 6.6a) zeigt eine EDX-Aufnahme sowie das dazugehörige HAADF-Bild. In der Dunkelfeldabbildung erscheinen die in Abbildung 6.5 hellen Bereiche dunkel. In den EDX-Abbildungen sind ebenfalls viele Bereiche vorhanden, in denen nur geringe oder auch keine Röntgenintensität detektiert wurde. In den übrigen Bereichen (Körnern) ist die Gd-, die Ce- und die O-Intensität homogen verteilt. Die Sr-Intensität ist an manchen Stellen etwas erhöht. Das heißt, hier liegt in der Tat kein Material vor. Die in a) und b) hellen und in c) dunklen Bereiche können daher als Poren identifiziert werden.

Die quantitative Zusammensetzung aus den EDX-Messungen beträgt etwa: Ce = 22 at-%, Gd = 9 at-%, O = 68 at-%, Sr = 1 at-%. Das Verhältnis von Ce zu Gd ist etwa 2,5 : 1. Von der Präparation ausgehend sollte ein Verhältnis von 4 : 1 vorliegen. Die Gd-Intensität ist demnach unerwartet hoch. Das Verhältnis von (Ce + Gd) zu O ist 0,9 : 2. Dies ist mit dem erwarteten Verhältnis von etwa 1 : 2 vereinbar. Die Sr-Konzentration beträgt etwa $5,6 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³.

Abbildung 6.6b) zeigt das zu Abbildung a) entsprechende Elektronenbeugungsbild (SAED). Es sind nur Reflexe entsprechend einer (100)-Orientierung zum Substrat vorhanden. Das heißt, dass die CGO-Kristallite dem YSZ(100)-Substrat entsprechend (100) parallel zur Probenoberfläche orientiert sind. Die Breite der Reflexe lässt auf eine Missorientierung im Bereich von maximal 3° schließen. Das heißt die CGO-Kristallite sind untereinander parallel zur Probenoberfläche geringfügig gegeneinander verdreht.

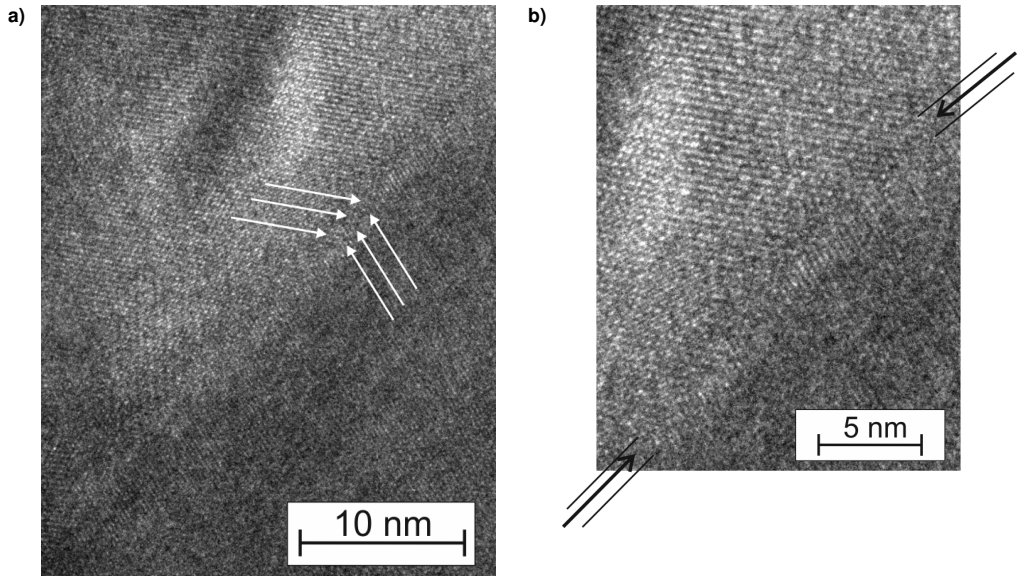


Abbildung 6.4: Querschnitt der CGO-Schicht im Bereich einer Korngrenze; CGO-Schicht abgeschieden ohne Substratheizung (EK-9); HRTEM-Hellfeldaufnahme; die Pfeile kennzeichnen die Korngrenze.

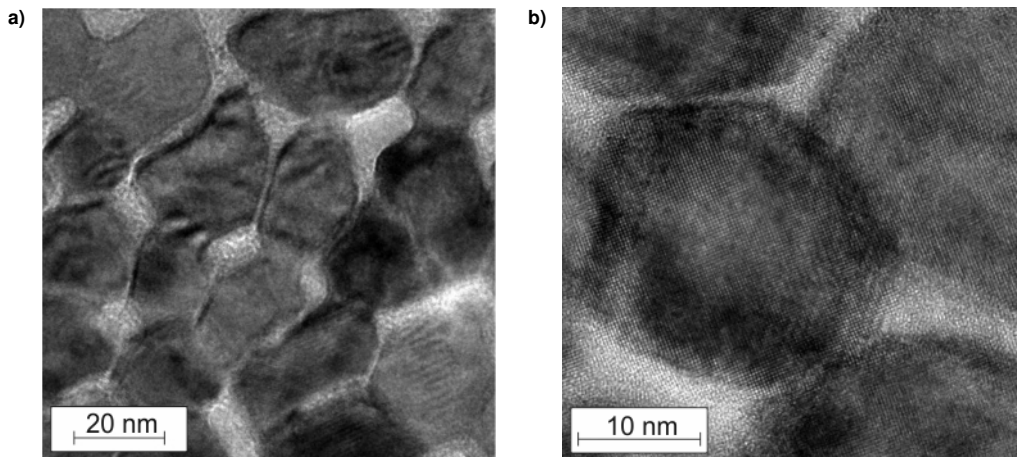


Abbildung 6.5: Abbildung eines Schnittes parallel zur Probenoberfläche der CGO-Schicht, die bei 800 °C abgeschieden wurde (EK-6) und bei der ein Diffusionsexperiment stattfand; HRTEM-Hellfeld.

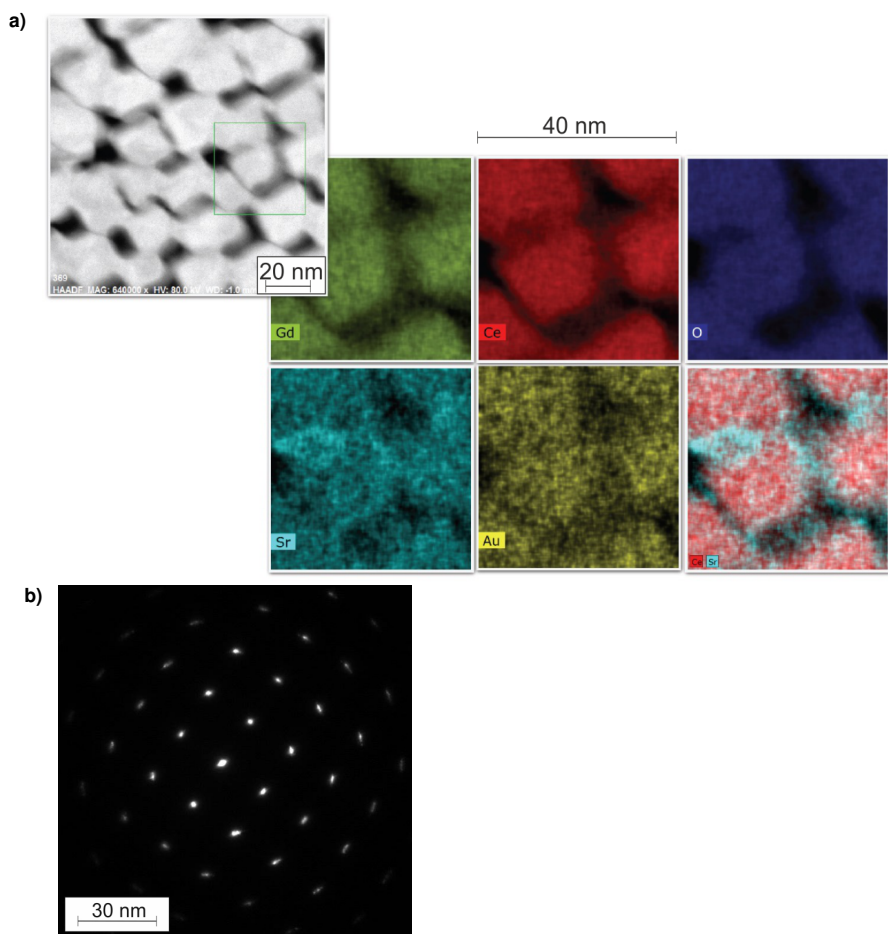


Abbildung 6.6: Abbildung eines Schnittes parallel zur Probenoberfläche der CGO-Schicht, die bei 800 °C abgeschieden wurde (EK-6) und bei der ein Diffusionsexperiment stattfand; **a)** HRTEM HAADF und EDX; **b)** SAED.

Tabelle 6.1: CGO-Korndurchmesser und CGO-Korngrenzanteil

Abscheide- temperatur [°C]	Probe	mittlerer Korndurchmesser d [nm]		Porenanteil f_{Pore} [%]	
		Messwert	Mittelwert	Messwert	Mittelwert
800	EK-6-7 - REM	19	$27 \pm 60 \%$	≤ 17	$\approx 13 \pm 37 \%$
	EK-6-8 - REM	50		≤ 8	
	EK-6-4 - TEM	19		13	
	EK-6-4 - TEM	18		13	
600	EK-7-7 - REM	46	$49 \pm 4 \%$	≤ 16	$\leq 13 \pm 24 \%$
	EK-7-8 - REM	51		≤ 10	
400	EK-8-7 - REM	26	$31 \pm 17 \%$	≤ 15	$\leq 14 \pm 7 \%$
	EK-8-8 - REM	36		≤ 13	
RT	EK-9-7 - REM	17	$25 \pm 32 \%$	≤ 17	$\leq 15 \pm 17 \%$
	EK-9-8 - REM	33		≤ 12	

6.3.1.2 CGO-Korngröße und CGO-Korngrenzanteil

Aus den REM-Aufnahmen der Aufsichten in Abbildung 6.1 und den TEM-Abbildungen des Schnitts parallel zur Oberfläche in Abbildung 6.5 wurden die CGO-Korngröße sowie der Anteil der Poren abgeschätzt. Es wird zunächst angenommen, dass die in den REM-Aufnahmen sichtbaren Kontrastgrenzen Korngrenzen in der CGO-Volumenphase entsprechen. Weiterhin wird angenommen, dass die Lücken zwischen den Körnern in den REM-Aufnahmen (Abbildung 6.1) analog zu den TEM-Aufnahmen (Abbildung 6.5) Poren entsprechen. Diese Abschätzung kann allerdings nur einen Maximalwert des Porenanteils angeben, da von den Aufsichten nicht direkt auf die Struktur im Probeninneren geschlossen werden kann.

Die beiden Phasen wurden mit dem Bildbearbeitungsprogramm ImageJ quantifiziert. Die Vorgehensweise ist in Anhang E erläutert. In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse aufgeführt und in Abbildung 6.7 grafisch dargestellt.

Der Korndurchmesser d liegt zwischen 25 und 49 nm. Die Abweichung beträgt bis zu 60 %. Es ist kein Zusammenhang zwischen der Abscheidetemperatur und der Korngröße vorhanden.

Für die Proben, die bei 800 °C abgeschieden wurden, wurden zwei REM- sowie zwei TEM-Bilder ausgewertet. Ein REM-Bild und die beiden TEM-Bilder führen zu denselben Ergebnissen. Ein REM-Bild (Abbildung 6.1b) links) führt zu wesentlich größeren Werten.

Der Porenanteil f_{Pore} liegt zwischen 13 und 15 %. Die Abweichung von diesen Werten liegt zwischen 7 und 37 %. Der auf diese Weise abgeschätzte Porenanteil ist damit bei den 4 Probenarten vergleichbar.

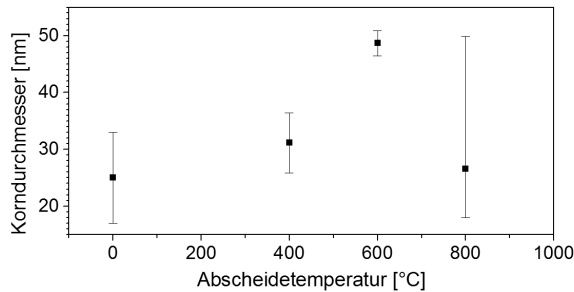


Abbildung 6.7: CGO-Korndurchmesser in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur; eingetragen ist der Mittelwert sowie das Minimum und Maximum; die Werte sind ebenfalls in Tabelle 6.1 aufgeführt.

6.3.2 Röntgendiffraktometrie

Die kristalline Struktur der verschiedenen CGO-Schichten wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) charakterisiert. Es wurden Diffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie sowie Polfiguren aufgenommen. Die Bragg-Brentano-Messungen erfolgten mit einer Schrittweite von 0,5 - 0,02° in θ . Die Polfiguren wurden mit einer Schrittweite von 5° in ϕ und ψ gemessen.

In Abbildung 6.8 ist die Bragg-Brentano Messung (2θ -Scan bei $\psi = 0^\circ$ und $\phi = 290^\circ$) sowie die Polfigur (ψ - und ϕ -Scan bei $2\theta = 28 / 30^\circ$) der CGO(111) und der YSZ(111) Reflexgruppe der Probe EK-5 (abgeschieden bei 800 °C) gezeigt. In der Bragg-Brentano-Messung sind nur die Reflexe von CGO(200) und YSZ(200), beziehungsweise deren Vielfache vorhanden. In den Polfiguren sind scharfe Peaks erkennbar. Damit ist die CGO-Schicht der Probe EK-5 epitaktisch auf dem YSZ(100)-Einkristall aufgewachsen.

Für die Proben EK-6, EK-7, EK-8 und EK-9 wurde der Einfluss der Abscheidetemperatur auf die kristalline Orientierung untersucht. Abbildung 6.9 zeigt die Polfigur der CGO(111) und CGO(511-333) Reflexgruppen für die vier Proben, sowie dieselben Reflexgruppen für das YSZ-Einkristallsubstrat gemessen an der Probe EK-6. Bei allen Messungen und vor allem bei YSZ(511) ($\psi = 15^\circ$, siehe Abbildung 6.9f)) ist eine unterschiedliche Intensität der Peaks einer Reflexgruppe erkennbar. Dies wird durch eine leichte Fehlpositionierung der Probe während der Messung verursacht. Werden der 2θ - und der ψ -Wert nicht exakt eingestellt, so werden

die sehr scharfen Reflexe des YSZ-Einkristalls nicht genau getroffen und die Peaks nicht genau erfasst. Diese unterschiedlichen Intensitäten entsprechen daher keiner Probeneigenschaft.

Bei allen vier Proben befinden sich die CGO-Peaks bei denselben ψ und ϕ -Werten wie die Peaks des YSZs. Das CGO ist epitaktisch auf dem YSZ aufgewachsen. Eine Ausnahme bildet die Probe EK-9, die ohne Heizung abgeschieden wurde. Hier ist nur eine Fasertextur des CGOs erkennbar, wobei die Vorzugsorientierung der (100)-Orientierung des YSZ-Substrates folgt.

In der Polfigur der CGO(511-333)-Reflexgruppe der Proben EK-6, EK-7 und EK-8 sind die (511) - Reflexe ($\psi = 16^\circ$), die (422)-Reflexe ($\psi = 35^\circ$), die (333)-Reflexe ($\psi = 55^\circ$), teilweise die (422)-Reflexe ($\psi = 66^\circ$) und die (511)-Reflexe ($\psi = 79^\circ$) erkennbar. Mit abnehmender Abscheidetemperatur erscheinen die Peaks verbreitert. Dies deutet auf eine abnehmende Kristallitgrößen mit abnehmender Abscheidetemperatur hin.

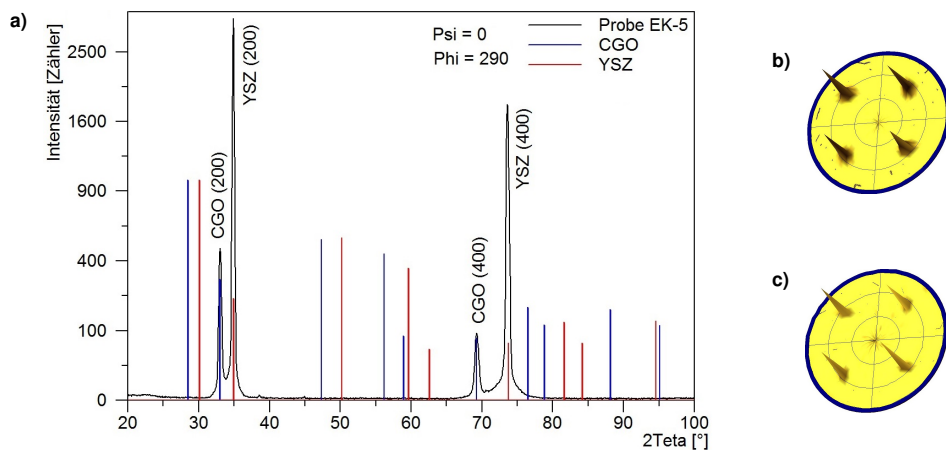


Abbildung 6.8: XRD: CGO gesputtert bei 800 °C Substratheizung, YSZ(100) Einkristall, EK-5; **a)** Bragg-Brentano bei $\psi = 0^\circ$, $\phi = 290^\circ$, Literaturwerte aus [184, 185]; **b)** Polfigur CGO(111) bei $2\theta = 28^\circ$; **c)** Polfigur YSZ(111) bei $2\theta = 30^\circ$; alle Graphen sind mit der Wurzel skaliert.

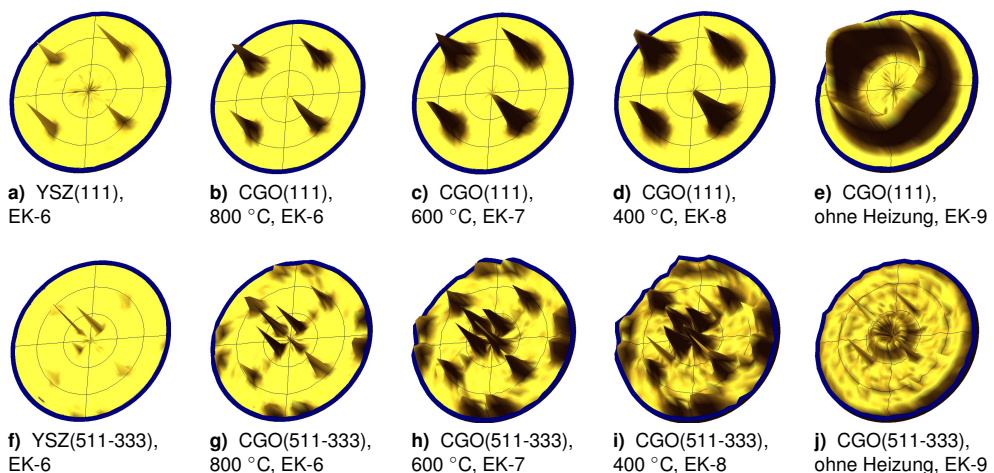


Abbildung 6.9: XRD Polfiguren: YSZ Einkristall (100) und CGO gesputtert bei verschiedenen Depositionstemperaturen; alle Graphen sind mit der Quadratwurzel skaliert.

6.4 Sr-Korngrenzdiffusion in CGO

In diesem Abschnitt wird die Korngrenzdiffusion von Sr in CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) charakterisiert. Die Diffusionsexperimente fanden bei 500 - 800 °C in Luft an Proben aus CGO-Schichten mit verschiedenen Anteilen an Korngrenzen statt. Dabei diffundiert Sr, das zuvor auf der CGO-Schicht abgeschieden wurde, innerhalb der Korngrenzen in die CGO-Schicht. Die Diffusionsprofile werden mittels Sekundärionenmassenspektrometrie bestimmt.

6.4.1 Diffusionsprofile

Die Sr-Diffusionsprofile in den CGO-Schichten wurden mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) bestimmt. So ergibt sich ein Intensitätsprofil der vorliegenden Elemente senkrecht zur Probenoberfläche, siehe Kapitel 4.6.4. Dabei sind die Messdaten nicht in Abhängigkeit vom realen Abstand zur Probenoberfläche, sondern in Abhängigkeit von der Sputterzeit gegeben. Die Sputterrate ist in der Regel in verschiedenen Materialien unterschiedlich. Diese Zeit kann in reale Abstände umgerechnet werden, wenn die reale Schichtdicke durch andere Messungen bekannt ist. In der vorliegenden Arbeit wurde die CGO-Dicke aus REM-Aufnahmen bestimmt.

Bei den hier gezeigten Messungen ist nur die CGO-Schichtdicke bekannt. Daher sind in den Profilen, die auf reale Abstände umgerechnet wurden, nur die Dicken der CGO-Schichten maßstabsgetreu, die SrO- und YSZ-Schichten können anders skaliert sein. Dies ist für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten allerdings nicht relevant, weil die Profile nur in der CGO-Schicht ausgewertet werden.

Abbildung 6.10 zeigt beispielhaft ein SIMS-Intensitätsprofil. Diese Probe besteht aus einem YSZ-Einkristall, auf den bei 800 °C eine 800 nm dicke CGO-Schicht gesputtert wurde (EK-6), sowie eine 20 nm dicke SrO-Schicht und eine 3 nm dicke SrTiO_3 -Schicht mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) aufgedampft wurde. Die Diffusion fand bei 566 °C für 105 min statt. Von links nach rechts sind die aufeinanderfolgenden Schichten zu erkennen: SrO, CGO und YSZ. Die sehr dünne SrTiO_3 -Schicht ist hier nicht zu erkennen.

Es ist ein scharfer Übergang zwischen der CGO- und der YSZ-Schicht vorhanden. Ist die Probenoberfläche uneben, so werden diese Unebenheiten durch das gleichmäßige Abtragen des Materials von der Oberfläche ausgehend auf das gesamte Tiefenprofil übertragen. Damit würden Übergänge zwischen verschiedenen Schichten verwaschen. Da der Übergang zwischen der CGO- und der YSZ-Schicht sehr scharf ist, bedeutet dies, dass die sehr ebene Oberfläche des YSZ-Einkristalls auch auf die darauf abgeschiedenen

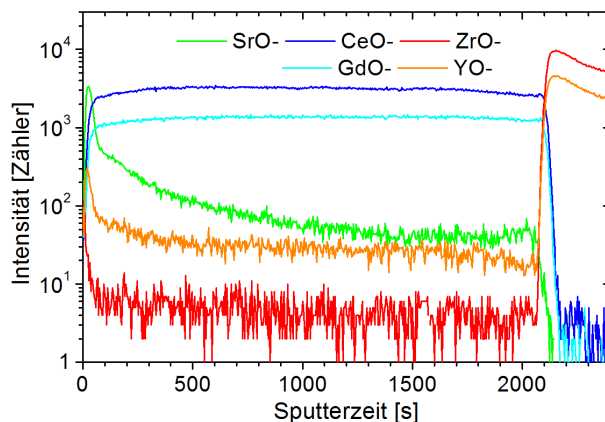


Abbildung 6.10: Beispielhaftes Diffusionsprofil von Sr in CGO; Probe EK-6, CGO bei 800 °C Substratheizung abgeschieden auf YSZ-Einkristall; CGO-Dicke 800 nm; SrO-Dicke 20 nm; die SrTiO_3 -Schicht ist etwa 3 nm dick und ist hier nicht zu erkennen; Diffusion bei 566 °C für 105 min.

Schichten übertragen wurde. Damit sind die einzelnen Schichten im Tiefenprofil gut voneinander getrennt. Des Weiteren können daher Intensitätsveränderungen nicht von geometrischen Effekten herrühren.

Die Grenzen der CGO-Schicht sind in Abbildung 6.10 deutlich erkennbar. Die CeO- und die GdO-Intensitäten steigen rasch an, behalten den jeweiligen Wert nahezu konstant bei, und fallen dann wieder rasch ab. Die SrO-Intensität in der CGO-Schicht nimmt von der Probenoberfläche ausgehend ab, was der Diffusion von der Oberfläche in die Probe hinein entspricht. Zur YSZ-Schicht hin wird ein konstantes Niveau angenommen. Dieses entspricht der Grundkonzentration des SrO im CGO durch Verunreinigungen.

Ein ähnlicher Intensitätsabfall ist auch beim YO zu erkennen. Das YO-Intensitätsprofil innerhalb der CGO-Schicht kann allerdings nicht von einer Diffusion von Y ausgehend von der Probenoberfläche verursacht werden. Da Y und Sr sich nur durch eine Nukleonmasse unterscheiden¹ wird das YO-Signal von anderen Signalen, die von Verbindungen ausgehen, die dieselbe Masse haben, überlagert. Daher wird innerhalb der CGO-Schicht dieses YO-Signal nicht YO zugeschrieben, sondern als eine SrOH-Verbindung interpretiert. Aus demselben Grund entspricht auch das ZrO-Signal innerhalb der CGO-Schicht einer SrOH₂-Verbindung. Daher wird die Gesamtintensität des SrO in der CGO-Schicht als die Summe der SrO-, YO- und ZrO-Signale angenommen.

Der Abfall der ZrO- und der YO-Intensität innerhalb der YSZ-Schicht wird durch ein technisch bedingtes Absinken der Beschleunigungsspannung des Primärionenstrahls verursacht, bedingt durch eine technische Störung. Innerhalb der CGO-Schicht ist die Beschleunigungsspannung aber konstant.

Die absolute Sr-Konzentration in der CGO-Schicht C_{Sr} wird über einen Kalibrationsfaktor berechnet. Die Bestimmung des Kalibrationsfaktors ist in Anhang F beschrieben. Die absolute Sr-Konzentration C_{Sr} ist gegeben durch:

$$C_{Sr} = 0,0116 \cdot \frac{I_{Sr}^*}{I_{Ce}^*} \text{ mol/cm}^3 \quad (6.1)$$

Dabei sind I_{Sr}^* und I_{Ce}^* die gemessenen Intensitäten von (SrO + YO + ZrO), beziehungsweise CeO der jeweiligen Probe in Zähler/s. Als Referenz wurde die Ce-Intensität gewählt, da diese in der CGO-Schicht konstant sein sollte.

6.4.2 Anpassung der Diffusionsprofile

Die Profile der absoluten Sr-Konzentrationen C_{Sr} in Abhängigkeit vom Abstand z zur Probenoberfläche, der Zeit t und der Temperatur werden mit Gleichung (6.2) angepasst, siehe Theoriekapitel 4.1.3. Die um die Hintergrundkonzentration $C_{Hintergr}$ und um die Oberflächenkonzentration C_0 korrigierte Konzentration $\bar{C}(z)$ wird durch eine komplementäre Fehlerfunktion beschrieben. Diese ist abhängig von der Diffusionsdauer t , sowie dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} . Dieser variiert mit der Temperatur und ist abhängig von dem Anteil der schnellen Diffusionspfade. Diese bestehen aus den Korngrenzen und eventuell auch aus Porenvolumen. Der effektive Diffusionskoeffizient ist daher keine materialspezifische Größe.

$$\bar{C}(z, t) = \frac{C(z, t) - C_{Hintergr}}{C_0 - C_{Hintergr}} = \text{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_{eff} \cdot t}} \right) \quad (6.2)$$

Abbildung 6.11 zeigt ein absolutes Sr-Diffusionsprofil in der CGO-Schicht am Beispiel der Probe EK-6 (CGO bei 800 °C abgeschieden). Die Diffusion fand bei 566 °C für 105 min statt. Dies ist die selbe Probe wie in Abbildung 6.10 und in Abbildung 6.5. Eingetragen ist die absolute Sr-Konzentration in der CGO-Schicht sowie die Anpassung gemäß Gleichung (6.2). Die Messdaten werden durch Gleichung (6.2) angemessen repräsentiert. Die weiteren in der vorliegenden Arbeit ausgewerteten Diffusionsprofile sind in Anhang G aufgeführt. Tabelle 6.2 auf Seite 92 zeigt alle Ergebnisse der Anpassungen der Diffusionsprofile.

Nahe der Oberfläche in den ersten 10 nm ist der Abfall der Konzentration durch den Übergang der Schichten

¹ $m_{Sr} = 87,6 \text{ u}$, $m_Y = 88,9 \text{ u}$, $m_{Zr} = 91,2 \text{ u}$;
 $m_{SrOH} = 104,6 \text{ u}$, $m_{YO} = 104,9 \text{ u}$; $m_{SrOH_2} = 105,6 \text{ u}$, $m_{ZrO} = 105,9 \text{ u}$;

zu erkennen. Dieser Bereich ist nicht direkt in reale Konzentrationen umzurechnen und zeigt eine Abweichung von der Anpassung. Des Weiteren haben die Proben eine gewisse Oberflächenrauigkeit, wodurch es zur Abweichung von der Anpassung in den ersten 100 nm kommt. Wie in Abbildung 6.2 in den REM-Aufnahmen zu erkennen ist, haben die Proben EK-6, EK-7, EK-8 und EK-9 eine Oberflächenstrukturierung. In den Freiräumen zwischen den Spitzen der CGO-Kolumnen lagert sich beim Bedampfen das SrO-Material ab. Daher nimmt in diesem Bereich die CGO-Intensität langsam zu, und die Sr-Intensität langsam ab. Die Proben EK-5, zeigen diese systematische Abweichung nicht, ihre Oberfläche ist wesentlich ebener als die der anderen Proben.

Im weiteren Verlauf ist der Abfall gemäß der Fehlerfunktion erkennbar, bis am Ende der CGO-Schicht ein konstantes Niveau angenommen wird. Die Hintergrundkonzentration C_{Hintergr} in der CGO-Schicht schwankt um 50 % um den Mittelwert $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$, die Anfangskonzentration C_0 schwankt ebenfalls um 50 % um den Mittelwert $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, siehe Tabelle 6.2 auf Seite 92.

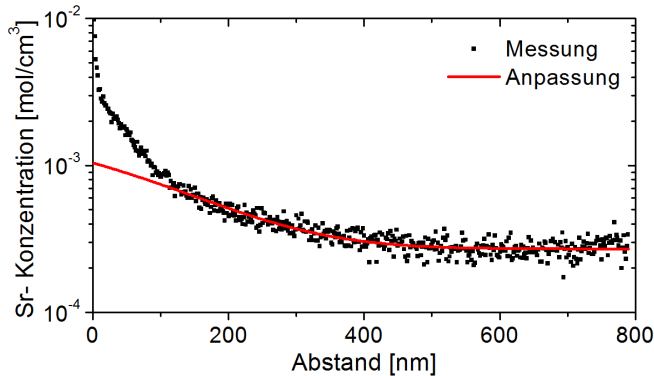


Abbildung 6.11: Beispielhaftes Diffusionsprofil von Sr in CGO; Probe EK-6, CGO bei 800 °C abgeschieden, Diffusion bei 566 °C für 105 min; Gezeigt ist die absolute Sr-Konzentration in der CGO-Schicht, sowie die Anpassung gemäß Gleichung (6.2).

6.4.3 Effektiver Diffusionskoeffizient

Aus der Anpassung wird der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} berechnet. Abbildung 6.12 zeigt die gemessenen Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten in Arrhenius-Darstellung. Es sind die Werte für die fünf verschiedenen Probenarten eingetragen. Der effektive Diffusionskoeffizient nimmt mit der Temperatur zu.

Die Werte bilden zwei Gruppen. Die effektiven Diffusionskoeffizienten der Proben, die bei 800 °C abgeschieden wurden (EK-5 und EK-6), sind deutlich geringer als die effektiven Diffusionskoeffizienten der anderen drei Probenarten (EK-7, EK-8 und EK-9). Die effektiven Diffusionskoeffizienten dieser drei Probenarten, die bei 600 °C, 400 °C und ohne Heizung abgeschieden wurden, unterscheiden sich untereinander maximal um einen Faktor von 5 und sind gegenüber den effektiven Diffusionskoeffizienten der Proben EK-5 und EK-6 etwa eine Größenordnung größer.

Werden die Werte der Proben, die bei 800 °C abgeschieden wurden (EK-5 und EK-6), nach Arrhenius angepasst, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$D_{\text{eff},1} = 1,1 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{1,1 \text{ eV}}{RT}\right) \cdot \text{cm}^2/\text{s} \quad (6.3)$$

Werden die Werte der anderen Proben, die bei 600 °C, 400 °C, beziehungsweise ohne Heizung abgeschieden wurden, angepasst, so ergibt sich der Zusammenhang:

$$D_{eff,2} = 1,5 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{0,9 \text{ eV}}{RT}\right) \cdot \text{cm}^2/\text{s} \quad (6.4)$$

Diese beiden Anpassungen sind in Abbildung 6.12 ebenfalls eingetragen.

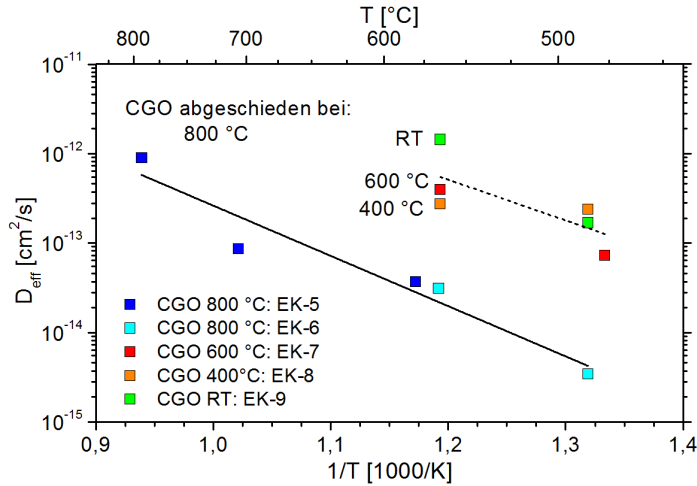


Abbildung 6.12: Effektiver Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient in CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$). Berechnete Werte und Anpassungen für CGO-Schichten, die mit einer Substratheizung von 800, 600 und 400 °C sowie ohne Heizung auf YSZ (100) Einkristalle abgeschieden wurden.

6.4.4 Korngrenzdiffusionskoeffizient

Der effektive Diffusionskoeffizient ist abhängig vom Volumenanteil der schnellen Diffusionspfade im Material $f_{\text{schnelle Pfade}}$ und dem prinzipiell materialspezifischen Korngrenzdiffusionskoeffizienten D_{Korng} :

$$D_{\text{eff}} = f_{\text{schnelle Pfade}} \cdot D_{\text{Korng}} \quad (6.5)$$

Der für den schnellen Grenzflächentransport verantwortliche Volumenbereich ist proportional zur Korngrenzdicke. Unter der Annahme quadratischer Körner der Kantenlänge d und einer Breite δ der schnellen Diffusionspfade, die die Körner homogen umgeben, ist der Anteil der schnellen Diffusionspfade gegeben durch $2\delta/d$. Die Breite des Bereichs mit schnellen Transport ist aus makroskopischen Transportmessungen prinzipiell nicht zugänglich. Damit gilt:

$$D_{\text{eff}} = \frac{2\delta}{d} \cdot D_{\text{Korng}} \quad (6.6)$$

Die in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Proben weisen alle entlang der Korngrenzen Poren auf, siehe Abschnitt 6.3.1. Daher kann sich die gemessene Korngrenzdiffusion aus Anteilen von Oberflächendiffusion und Gasphasentransport zusammensetzen. Die Anteile sind aus den hier durchgeführten Messungen nicht trennbar.

Der Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient in CGO D_{Korng} wird im Folgenden anhand von Gleichung (6.6) abgeschätzt. Die Korngröße d wurde in Abschnitt 6.3.1.2 aus REM-/TEM-Aufnahmen bestimmt (siehe Tabelle 6.1). Der Korngrenzdiffusionskoeffizient wird als Produkt mit der Korngrenzbreite δ angegeben.

In Abbildung 6.13 und Tabelle 6.2 sind die berechneten Werte des Korngrenzdiffusionskoeffizienten δD_{Korng} aufgeführt. Für die Proben EK-5 wurde dieselbe Korngröße wie für die Proben EK-6 angenommen, da sie identisch hergestellt wurden und einen vergleichbaren effektiven Diffusionskoeffizienten aufweisen.

Der Korngrenzdiffusionskoeffizient δD_{Korng} nimmt mit steigender Temperatur zu. Es sind wiederum zwei Gruppen von Werten vorhanden. Die Proben, die bei Temperaturen unterhalb von 800 °C abgeschieden wurden (EK-7 bei 600 °C, EK-8 bei 400 °C, EK-9 ohne Substrateheizung) zeigen untereinander vergleichbare Werte des Korngrenzdiffusionskoeffizienten. Die Proben, die bei 800 °C abgeschieden wurden (EK-5, EK-6), zeigen einen um etwa eine Größenordnung geringeren Korngrenzdiffusionskoeffizienten.

Werden nur die Daten der Proben, die bei 800 °C abgeschieden wurden (EK-5 und EK-6), nach Arrhenius angepasst, ergibt sich der Zusammenhang in Gleichung (6.7) für Temperaturen im Bereich von 450 bis 800 °C. Die Aktivierungsenergie beträgt hier 1,1 eV. Die mittlere Abweichung der Messdaten von dieser Anpassung beträgt rund 50 %.

$$\delta D_{\text{Korng},1} = 1,5 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(-\frac{1,1 \text{ eV}}{RT}\right) \cdot \text{cm}^3/\text{s} \quad (6.7)$$

Werden nur die Daten der Proben, die bei 600 °C und geringeren Temperaturen abgeschieden wurden (EK-7, EK-8, EK-9), nach Arrhenius angepasst, ergibt sich der Zusammenhang in Gleichung (6.8) mit der Aktivierungsenergie von 0,9 eV für Temperaturen von 450 - 600 °C. Die mittlere Abweichung der Messdaten von dieser Anpassung beträgt ebenfalls rund 50 %. Beide Anpassungen sind in Abbildung 6.13 eingetragen.

$$\delta D_{\text{Korng},2} = 1,9 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(-\frac{0,9 \text{ eV}}{RT}\right) \cdot \text{cm}^3/\text{s} \quad (6.8)$$

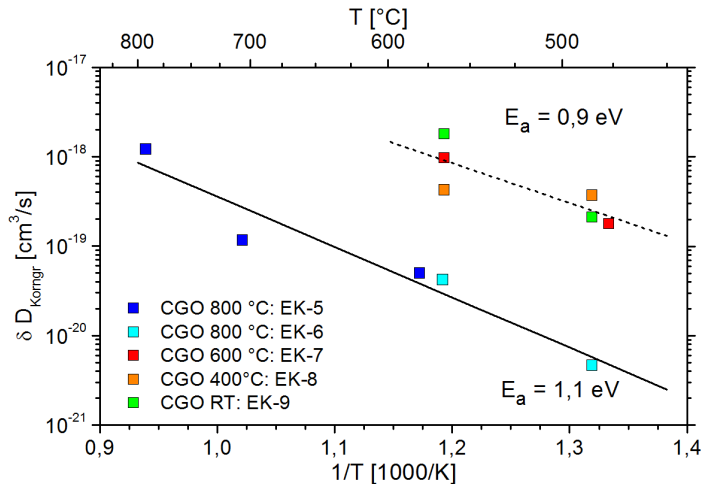


Abbildung 6.13: Absoluter Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient in CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$); Berechnete Werte und Anpassungen.

Tabelle 6.2: Sr-Korngrenzdifusionskoeffizient in CGO ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$); Parameter der verschiedenen Proben, Auslagerungsbedingungen und berechnete Werte des Diffusionskoeffizienten. Für die verschiedenen Proben sind folgende Werte angegeben: Die Typbezeichnung, die Substrattemperatur T während des Abscheidens der CGO-Schicht, die Dicke der CGO-Schicht l , der Korndurchmesser d und der Porenanteil f_{pore} . Die Diffusionsexperimente fanden bei der Temperatur T für die Dauer t statt. Aus den Anpassungen wurden folgende Werte berechnet: Die Sr-Konzentration an der Probenoberfläche C_0 , die Sr-Hintergrundkonzentration $C_{\text{Hintergr.}}$, der Sr-Konzentrationsunterschied über die CGO-Schicht $\Delta C_{\text{Sr,CGO}}$, der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} , die charakteristische Diffusionslänge $\Delta z = 2 \cdot \sqrt{D_{\text{eff}} \cdot t}$ und der Korngrenzdifusionskoeffizient $\delta D_{\text{Korng.}}$, der mittels Gleichung (6.3) bestimmt wurde

CGO-Parameter				Experiment		Berechnete Werte						
Typ	T [°C]	l [nm]	d [nm]	f _{pore} [%]	T [°C]	t [min]	C ₀ [mol/cm ³]	C _{hintergr} [mol/cm ³]	ΔC _{Sr,CGO} [mol/cm ³]	D _{eff} [cm ² /s]	Δz [nm]	δD _{Korng} [cm ³ /s]
EK-5	800	1.000	27	13	792	18	4,2·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁵	3,9·10 ⁻⁴	9,0·10 ⁻¹³	620	1,2·10 ⁻¹⁸
					706	30	1,1·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴	7,0·10 ⁻⁴	8,6·10 ⁻¹⁴	250	1,2·10 ⁻¹⁹
					580	135	3,0·10 ⁻⁴	7,3·10 ⁻⁵	2,3·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻¹⁴	350	5,0·10 ⁻²⁰
EK-6	800	800	27	13	566	105	1,0·10 ⁻³	2,7·10 ⁻⁴	7,3·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻¹⁴	280	4,2·10 ⁻²⁰
					485	250	3,0·10 ⁻³	3,9·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻³	3,4·10 ⁻¹⁵	140	4,6·10 ⁻²¹
EK-7	600	1.450	49	13	565	36	9,8·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴	7,3·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻¹³	580	9,7·10 ⁻¹⁹
					477	160	1,7·10 ⁻³	2,8·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻³	7,3·10 ⁻¹⁴	530	1,8·10 ⁻¹⁹
EK-8	400	1.200	31	14	565	10	1,4·10 ⁻³	6,1·10 ⁻⁴	8,0·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻¹³	260	4,3·10 ⁻¹⁹
					485	38	2,0·10 ⁻³	4,9·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻³	2,4·10 ⁻¹³	470	3,7·10 ⁻¹⁹
EK-9	RT	1.525	25	15	565	10	1,3·10 ⁻³	2,7·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	1,4·10 ⁻¹²	590	1,8·10 ⁻¹⁸
					485	38	1,5·10 ⁻³	4,1·10 ⁻⁴	1,1·10 ⁻³	1,7·10 ⁻¹³	390	2,1·10 ⁻¹⁹

6.5 Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Korngrenzdiffusionskoeffizient D_{Korng} von Sr in CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) charakterisiert. Es wurden fünf Probenarten mit CGO-Schichten unterschiedlicher kristalliner Struktur durch Sputtern auf YSZ-Einkristallen bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden. Die Diffusionsexperimente fanden in Luft bei 450 - 800 °C statt. Aus den Diffusionsprofilen wurde der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} bestimmt. Mittels REM-/TEM-Aufnahmen wurde die CGO-Korngröße d abgeschätzt und damit der Anteil der Korngrenzen am CGO-Volumen. Mit diesen beiden Angaben konnte der absolute Korngrenzdiffusionskoeffizient δD_{Korng} von Sr in CGO abgeschätzt werden.

Korngrenzdiffusion von Sr in CGO

Die aus den Diffusionsprofilen bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten der fünf Probentypen teilen sich in zwei Gruppen von Werten auf. Die effektiven Diffusionskoeffizienten der Proben, die bei 800 °C abgeschieden wurden (EK-5 und EK-6) sind etwa eine Größenordnung geringer als die Werte der Proben, die bei 600 °C, 400 °C oder ohne Heizung abgeschieden wurden (EK-7, EK-8 und EK-9). Vergleicht man die Anpassung der effektiven Diffusionskoeffizienten dieser beiden Gruppen (Gleichung (6.3) und (6.4)), so ergibt sich bei 450 °C ein Unterschied von rund einem Faktor 40, bei 600 °C von 20.

Die SIMS-Messungen zeigen keine Auffälligkeiten, die auf Unterschiede der zwei Probengruppen schließen lassen. In den XRD-Messungen der Polfigur nimmt die Reflexbreite mit abnehmender CGO-Abscheidetemperatur zu. Dies lässt auf eine abnehmende Korngröße mit abnehmender Abscheidetemperatur schließen. Bei den Proben, die ohne Substratheizung abgeschieden wurden (EK-9) ist sogar nur noch eine Fasertextur vorhanden. Bei den Proben, die bei höheren Temperaturen abgeschieden wurden, liegen daher eher Kleinwinkelkorngrenzen vor. Bei der Probe EK-9, die ohne Heizung abgeschieden wurde, liegen eher Großwinkelkorngrenzen vor. Daher könnte mit abnehmender Abscheidetemperatur ein größerer Volumenanteil an schnellen Diffusionspfaden vorhanden sein.

Die Polfiguren der Proben EK-6 und EK-7 unterscheiden sich allerdings nicht wesentlich, wohingegen sich ihre effektiven Diffusionskoeffizienten um etwa eine Größenordnung unterscheiden. Der große Unterschied der effektiven Diffusionskoeffizienten der beiden Probengruppen von mehr als einer Größenordnung ist damit nicht allein auf eine unterschiedliche kristalline Orientierung zurückzuführen.

Der effektive Diffusionskoeffizient ist keine materialspezifische Größe, er ist abhängig vom Anteil der in der Probe vorliegenden schnellen Diffusionspfade:

$$D_{eff} = f_{\text{schnelle Pfade}} \cdot D_{Korng} \quad (6.9)$$

$$f_{\text{schnelle Pfade}} = \frac{2\delta}{d} \quad (6.10)$$

Unter der Annahme, dass der Korngrenzdiffusionskoeffizient D_{Korng} für alle Proben gleich ist, muss der Anteil der schnellen Diffusionspfade sich eben um diesen Faktor für die Proben unterscheiden.

Die Korngrößen d konnten in den TEM-Aufnahmen der Schnitte parallel zur Probenoberfläche für die Proben EK-6 (abgeschieden bei 800 °C) relativ zuverlässig bestimmt werden. Die Korngrößen der anderen Proben konnten nur anhand von REM-Aufnahmen der Aufsichten abgeschätzt werden und sind daher weniger zuverlässig. Das Verhältnis der Korngröße des Probentyps EK-6 zum Mittelwert der Korngröße der anderen drei Probentypen beträgt rund 0,7. Um den Unterschied von einem Faktor 20, beziehungsweise 40 zwischen den effektiven Diffusionskoeffizienten dieser beiden Probengruppen zu erhalten, müsste sich die Korngrenzbreite δ zwischen den beiden Probengruppen damit einen Faktor von 16, beziehungsweise 32 unterscheiden. Dieser Faktor kann durch die Unsicherheit in der Abschätzung der Korngrößen nicht verursacht werden. Die Korngrößen der Probentypen EK-7, EK-8 und EK-9 kann maximal um einen Faktor von 2 zu klein abgeschätzt worden sein. Damit würde der Unterschied in den Korngrenzbreiten immer noch etwa eine Größenordnung betragen.

Von den REM-/TEM-Aufnahmen wurde außerdem der Anteil des Porenvolumens abgeschätzt. Dieses Porenvolumen stellt eine Obergrenze für den Anteil der schnellen Diffusionspfade dar. Der Anteil des Porenvolumens ist für alle vier Probentypen (EK-6, EK-7, EK-8, EK-9) vergleichbar und liegt zwischen 13 und 15 %. Diese Werte stimmen damit auch nicht mit dem Unterschied der effektiven Diffusionskoeffizienten überein. Allerdings besteht auch hier wiederum die genannte Ungenauigkeit für die Proben EK-7, EK-8 und EK-9.

Der Unterschied der effektiven Diffusionskoeffizienten zwischen den beiden Probengruppen kann damit nicht nur auf einen unterschiedlichen Anteil an schnellen Diffusionspfaden zurückgeführt werden. Es ist daher anzunehmen, dass in den beiden Probengruppen verschiedene Transportprozesse stattfinden und daher der Korngrenzdiffusionskoeffizient $D_{\text{Korng}}r$ für die beiden Probengruppen unterschiedlich ist.

Aufgrund der Porenstruktur aller vorliegenden Proben, kann die Diffusion nicht nur entlang der inneren Grenzflächen (Korngrenzdiffusion im engeren Sinne) sondern auch entlang innerer Oberflächen und innerhalb der Gasphase stattfinden. Der Anteil des möglichen Gasphasentransports kann mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen allerdings nicht abgeschätzt werden.

Es ist anzunehmen, dass in den beiden Probengruppen verschiedene Anteile von Transport entlang innerer Oberflächen und innerhalb der Gasphase vorliegen. Der Korngrenzdiffusionskoeffizient $\delta D_{\text{Korng},1}$ ermittelt für die Proben EK-5 und EK-6 (abgeschieden bei 800 °C), ist etwa eine Größenordnung geringer als der Korngrenzdiffusionskoeffizient $\delta D_{\text{Korng},2}$, der anhand der Proben EK-7, EK-8 und EK-9 (abgeschieden bei 600 °C, 400 °C und ohne Heizung) ermittelt wurde. Da die Diffusion in der Gasphase schneller verläuft als entlang innerer Oberflächen, wird für den Diffusionskoeffizienten $\delta D_{\text{Korng},2}$ der Anteil der Diffusion in der Gasphase vermutlich größer sein als für $\delta D_{\text{Korng},1}$. Bei Proben, die einen geringeren Volumenanteil an Poren aufweisen, wird der Korngrenzdiffusionskoeffizient δD_{Korng} vermutlich geringer sein als $\delta D_{\text{Korng},1}$.

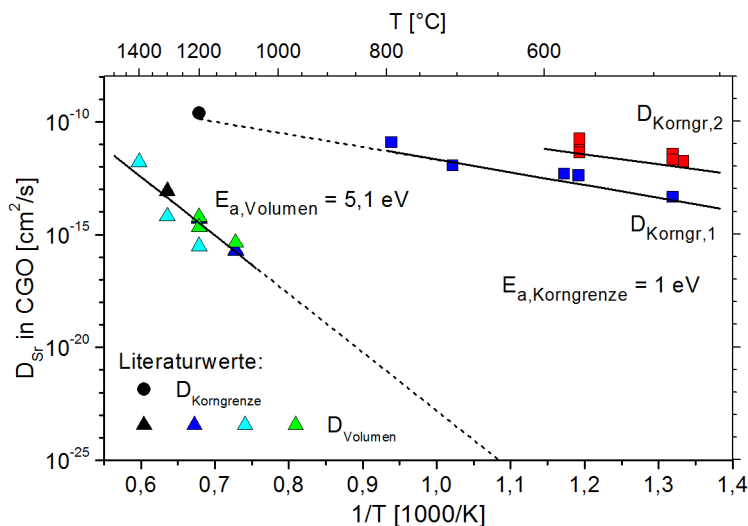


Abbildung 6.14: Sr-Diffusionskoeffizient in CGO; Berechnete Werte des Korngrenzdiffusionskoeffizienten sowie Literaturwerte des Korngrenzdiffusionskoeffizienten und des Volumendiffusionskoeffizienten. Die angepassten Aktivierungsenergien sind eingetragen. Der Literaturwert für Korngrenzdiffusion ist aus [129] (mit einer Korngrenzbreite δ von 1 nm) und die Literaturwerte der Volumendiffusion aus [85, 129, 130] entnommen.

Vergleich der Diffusionskoeffizienten von Sr in CGO

Abbildung 6.14 vergleicht die Diffusionskoeffizienten von Sr in CGO für Korngrenz- und Volumendiffusion. Abgebildet sind die gemessenen Werte des Korngrenzdiffusionskoeffizienten und deren Anpassungen sowie Literaturwerte.

Der einzige Literaturwert der Sr-Korngrenzdiffusion in CGO bei 1.200 °C beträgt $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (mit $\delta = 1 \text{ nm}$) [129]. Wird der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Korngrenzdiffusionskoeffizient extrapoliert, so stimmt er mit diesem Literaturwert überein.

Die Aktivierungsenergie der Korngrenzdiffusion beträgt rund 1 eV. Die aus Literaturdaten ermittelte Aktivierungsenergie der Volumendiffusion beträgt 5,1 eV [85, 129, 130]. Der große Unterschied zwischen Volumen- und Korngrenzdiffusion ist erkennbar. Bei 1.000 °C beträgt der Diffusionskoeffizient für Korngrenzdiffusion etwa $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ (mit $\delta = 1 \text{ nm}$) und ist etwa 7 Größenordnungen größer als der der Volumendiffusion. Bei 600 °C beträgt der Korngrenzdiffusionskoeffizient rund $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ und ist etwa 15 Größenordnungen größer als der Volumendifusionskoeffizient.

Es lässt sich abschätzen, dass für Temperaturen unterhalb von 1.000 °C die Volumendiffusion von Sr in CGO gegenüber der Korngrenzdiffusion vernachlässigbar gering ist. Für diese Temperaturen ist der Anteil der Korngrenzen im CGO entscheidend für die Menge an Sr, die durch eine CGO-Schicht diffundiert. Ist das CGO dicht und hat einen geringen Anteil an Korngrenzen, so kann nur verhältnismäßig wenig Sr in die CGO-Schicht diffundieren.

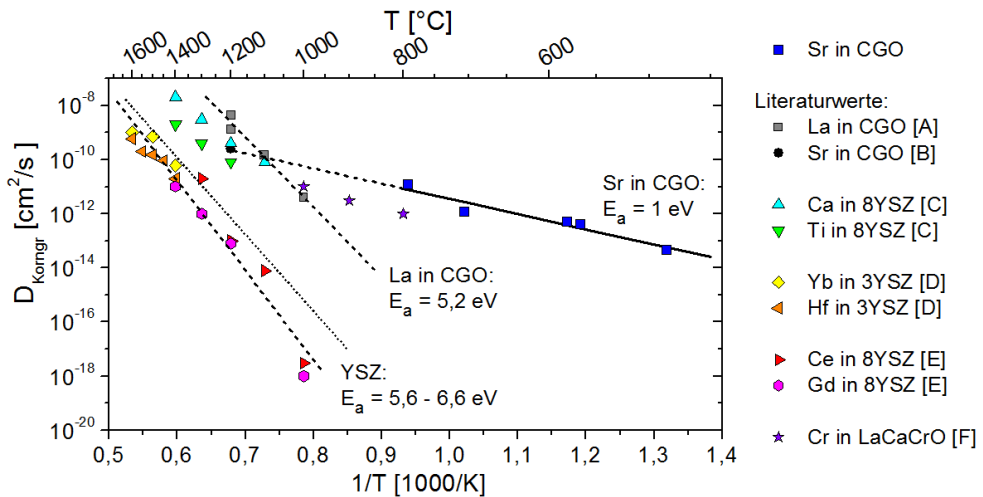


Abbildung 6.15: Korngrenzdiffusionskoeffizient verschiedener Kationen in verschiedenen Systemen, Korngrenzbreite δ 1 nm; [A] = [85], [B] = [129], [C] = [166], [D] = [128], [E] = [158], [F] = [186].

Korngrenzdiffusionskoeffizienten verschiedener Kationen

Für Korngrenzdiffusion von Kationen in Keramiken bei Temperaturen unterhalb von 1.000 °C sind in der Literatur kaum Daten zu finden. Abbildung 6.15 zeigt Korngrenzdiffusionskoeffizienten verschiedener Kationen in verschiedenen Keramiken.

Von den gezeigten Systemen zeigt die Sr-Diffusion in CGO die größten Diffusionskoeffizienten und die geringste Aktivierungsenergie von 1 eV. Für die La-Diffusion in CGO liegt der Diffusionskoeffizient für Temperaturen von 1.000 bis 1.200 °C bei ähnlichen Werten wie der der Sr-Diffusion. Die La-Diffusion weist aber eine etwa 5-mal so große Aktivierungsenergie von etwa 5 eV auf. Damit verläuft die La-Diffusion in CGO bei niedrigeren Temperaturen wesentlich langsamer als die Sr-Diffusion. La hat zwar einen geringeren Ionenradius, ist aber dreiwertig im Gegensatz zum zweiwertigen Sr.

Die Kationendiffusion in YSZ weist ebenfalls eine wesentlich größere Aktivierungsenergie als die Sr-Diffusion in CGO auf. Sie beträgt in etwa 6 eV. Bei Temperaturen unterhalb von 1.000 °C wird daher die Diffusion in YSZ wesentlich langsamer sein als die Diffusion von Sr in CGO. Werden die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten bis 1.200 °C extrapoliert, so sind diese Werte im Einklang mit den Literaturdaten.

Bei den hier gezeigten Systemen deutet der Verlauf des Diffusionskoeffizienten darauf hin, dass in einer SOFC mit einer LSCF-Kathode und einer CGO-Barriere Sr im Vergleich zu dem dreiwertigen Seltenerd-kation La den größeren Diffusionskoeffizienten aufweist. Damit wird Sr die häufigere Verunreinigung an der CGO/YSZ-Grenzfläche sein, die durch eine Diffusion von Kationen durch die CGO-Schicht verursacht wird.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Korngrenzdiffusion von Sr in CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) charakterisiert. Es wurden CGO-Schichten mit verschiedener kristalliner Struktur, insbesondere mit einem unterschiedlichen Anteil an Korngrenzen präpariert. Die CGO-Schichten wurden auf $\text{Zr}_{0,74}\text{Y}_{0,26}\text{O}_{2-\delta}$ (13YSZ) Einkristallen durch Magnetronputtern abgeschieden. Die kristalline Struktur der CGO-Schichten wurde mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Die Diffusionsexperimente fanden bei 450 - 800 °C in Luft statt. Die Sr-Diffusionsprofile in den CGO-Schichten wurden durch Sekundärionenmassenspektrometrie quantifiziert. Folgende Aussagen sind als Ergebnisse dieses Kapitels festzuhalten:

- Die Aktivierungsenergie für die Korngrenzdiffusion beträgt etwa 1 eV, die der Volumendiffusion beträgt etwa 5 eV.
- Der Korngrenzdiffusionskoeffizient von Sr in CGO ($\delta D_{\text{Korng},1}$) liegt für 800 °C bei $8,6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$, für 700 °C bei $2,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ und für 600 °C bei $5,4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$.
- Der Korngrenzdiffusionskoeffizient von Sr in CGO (D_{Korng}) ist bei 1.000 °C etwa 7 Größenordnungen größer als der Volumendiffusionskoeffizient. Bei 600 °C beträgt der Unterschied rund 15 Größenordnungen.
- Für Temperaturen unterhalb von 1.000 °C ist der Volumenanteil der Korngrenzen im CGO maßgeblich entscheidend für die Menge an Sr, die durch eine CGO-Schicht diffundiert.

Für Kationen-Korngrenzdiffusion in Keramiken sind in der Literatur nur wenige Studien zu finden. In einer Quelle sind Daten für Temperaturen von 800 - 1000 °C publiziert [186]. In fünf Quellen sind Daten für Temperaturen oberhalb von 1000 °C publiziert [85, 128, 129, 158, 166]. Damit wurden in der vorliegenden Arbeit erstmals Kationen-Korngrenzdiffusionskoeffizienten in Keramiken für Temperaturen unterhalb von 800 °C ermittelt. Werden die in der vorliegenden Arbeit berechneten Diffusionskoeffizienten für Temperaturen zwischen 1.000 und 1.400 °C extrapoliert, so liegen sie im Bereich der Daten aus [85, 129, 158, 166].

7 Widerstandzunahme durch die Bildung von SrZrO_3 auf dem Elektrolyten

Bei der Verwendung einer LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode und einem YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Elektrolyten kann es zur Bildung von ionisch schlecht leitendem SrZrO_3 auf dem Elektrolyten kommen. Zur Unterdrückung der Bildung dieser Fremdphase wird eine CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barriere zwischen der LSCF-Kathode und dem YSZ-Elektrolyten aufgebracht. Durch die Korngrenzen im CGO kann dennoch, wie im vorangegangenen Kapitel 6 erläutert, SrO zum YSZ diffundieren und dort SrZrO_3 bilden.

In diesem Kapitel wird abgeschätzt, wie sich der Widerstand der SOFC mit der Menge des auf dem Elektrolyten abgeschiedenen SrZrO_3 erhöht. Zunächst wird ein geometrisches Modell entwickelt, das den flächenspezifischen Widerstand der Zelle mit der Menge an SrZrO_3 korreliert. Im nächsten Schritt wird die Kinetik der SrZrO_3 -Bildung betrachtet und eine Zeitskala der Widerstandzunahme gegeben. Damit kann abgeschätzt werden, nach welcher Laufzeit und um welchen Anteil sich der Widerstand der SOFC aufgrund der Bildung von SrZrO_3 auf dem Elektrolyten erhöht.

7.1 Widerstandzunahme mit Zunahme der Querschnittsbedeckung

Es wird ein Modell entwickelt, das die Widerstandszunahme des CGO/ SrZrO_3 /YSZ-Schichtsystems in Abhängigkeit von dem mit SrZrO_3 bedeckten Anteil der CGO/YSZ-Grenzfläche abschätzt. In diesem Modell werden nur geometrische Zusammenhänge erfasst. Es wird keine Kinetik der SrZrO_3 -Bildung beachtet, der zeitliche Zusammenhang wird im folgenden Abschnitt herausgestellt.

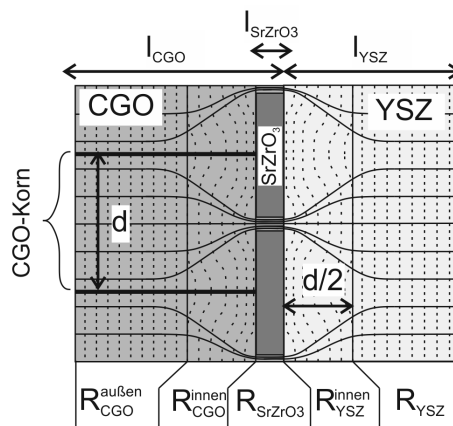


Abbildung 7.1: Einfluss von SrZrO_3 , das sich an der CGO/YSZ-Grenzfläche bildet, auf den Ionenstrom. Schematische Abbildung der ionischen Stromverteilung (durchgezogene Linien) und des elektrischen Potentials (gestrichelte Linien) innerhalb der CGO- und YSZ-Schicht. Die Bereiche der 5 verschiedenen Widerstände sind dargestellt.

7.1.1 Formalismus

Im Grundlagenkapitel 4.3 ist das entwickelte Modell aufgeführt, das die Widerstandszunahme des CGO/SrZrO₃/YSZ-Schichtsystems durch die Ablagerung von SrZrO₃ auf dem Elektrolyten beschreibt. Der Übersicht halber werden hier die Grundzüge dieses Modells nochmals genannt. In Abhängigkeit des Verhältnisses der CGO-/YSZ-Schichtdicke l_i zur CGO-Korngröße d ergeben sich zwei verschiedene Terme für den Widerstand. Zur Abgrenzung der beiden Fälle sind die Konstanten K_{CGO} und K_{YSZ} eingeführt:

$$K_{CGO} = \frac{d}{2(l_{CGO} - l_{SrZrO_3})} \quad K_{YSZ} = \frac{d}{2l_{YSZ}} \quad (7.1)$$

Die Abgrenzung der beiden Fälle erfolgt bei $K_i = 1$. Für die im Folgenden gewählten Werte der Parameter sind die Konstanten K_i immer < 1 . Daher werden hier nur die Gleichungen für diesen Fall aufgeführt. Der Fall $K_i \leq 1$ ist im Grundlagenkapitel 4.3 erläutert.

Ohne SrZrO₃ ist der flächenspezifische Widerstand (ASR: Area Specific Resistance) des CGO/YSZ-Schichtverbunds gegeben durch:

$$ASR_0 = \frac{l_{CGO}}{\sigma_{CGO}} + \frac{l_{YSZ}}{\sigma_{YSZ}} \quad (7.2)$$

Dabei ist l_i die Länge und σ_i die Leitfähigkeit der jeweiligen Schicht. Das SrZrO₃ bildet sich an der Grenzfläche zwischen CGO und YSZ. Die Leitfähigkeit des CGOs wird durch das eingebrachte Sr nicht beeinflusst. Der Widerstand des CGO/SrZrO₃/YSZ-Schichtsystems wird in fünf Bereiche aufgeteilt, siehe Abbildung 7.1. Das sind die beiden äußeren Bereiche der CGO- und der YSZ-Schicht, die nicht beeinflusst werden, der innerste Bereich, in dem das SrZrO₃ gebildet wird, und die beiden Bereiche, die an das SrZrO₃ angrenzen, in denen die Stromverteilung inhomogen ist. Der flächenspezifische Widerstand des CGO/SrZrO₃/YSZ-Schichtverbundes ist gegeben durch:

$$ASR(\alpha) = ASR_0 + \frac{l_{SrZrO_3}}{\sigma_{CGO}} \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \frac{\sqrt{3}d}{2\pi} \left(\frac{1}{\sigma_{CGO}} + \frac{1}{\sigma_{YSZ}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \alpha}} - \frac{\pi}{\sqrt{3}} - 1 \right) \delta(\alpha - 87\%) \quad (7.3)$$

Der zweite Term ist der Widerstand der Schicht, in der das SrZrO₃ gebildet wird. Der Widerstand der CGO- und der YSZ-Schicht ASR_i setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Für geringe Querschnittbedeckungen α ist der Einfluss des Strontiumzirkonats auf den Ionenfluss gering. Die Stromverteilung wird daher in der gesamten jeweiligen Schicht als homogen angenähert und der Widerstand der CGO-/YSZ-Schicht ist gleich dem ungestörten Fall ASR_0 . Ist ein großer Anteil des Querschnitts mit SrZrO₃ bedeckt, so wird der Ionenstrom stark beeinträchtigt und die Stromverteilung inhomogen. In diesem Fall wird der Widerstand der inneren CGO-/YSZ-Schicht durch Punktkontakte angenähert (dritter Term in Gleichung (7.3)).

Die genannten Näherungen stellen nur für geringe, beziehungsweise für große Bedeckungen α eine geeignete Beschreibung des Widerstandes dar. Der Übergang zwischen beiden Modellen wird durch einen Grenzwert für den Bedeckungsanteil α gegeben. Der Grenzwert ist der Bedeckungsanteil, ab dem der Widerstand, beschrieben durch die Punktkontakte, positiv wird. Der Übergang berechnet sich zu $\alpha = 87\%$. Diese Fallunterscheidung zwischen den beiden Näherungen für geringe und für große Bedeckung wird durch eine δ -Funktion ausgedrückt.

Im Folgenden wird die Widerstandzunahme für verschiedene Werte der Parameter diskutiert. Als Vergleichsfall wird eine Geometrie gewählt, die den Zellen entspricht, die in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 5 charakterisiert wurden. In diesem Fall beträgt die Dicke der CGO-Schicht l_{CGO} 1 μm und die Dicke der YSZ-Schicht l_{YSZ} 12 μm .

Die CGO-Korngröße d wurde anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 7.2 abgeschätzt. In der Aufsicht in Abbildung 7.2a) und b) sind Körner mit einem mittleren Durchmesser von etwa 3 μm erkennbar. In Abbildung 7.2b) sind darüber hinaus noch feinere Strukturen erkennbar. Im Querschnitt einer Bruchkante in Abbildung 7.2c) hat die CGO-Schicht eine kolumnare Struktur mit einem Säulendurchmesser von etwa

100 nm. Dies ist die Korngröße der CGO-Schicht.

Die Struktur von 3 μm Durchmesser in den Aufsichten wird vom YSZ-Elektrolyten auf die darauf abgeschiedene CGO-Schicht übertragen. Die YSZ-Schicht wurde mittels Vakuumschlickerguß auf die poröse Anode aufgebracht und gesintert. Aufsichten von derartigen YSZ-Schichten zeigen dieselbe Struktur wie in Abbildung 7.2a), abgesehen von der feineren Überstruktur. Damit besteht die YSZ-Schicht aus Körnern mit einem Durchmesser von etwa 3 μm .

Die Dicke des Bereichs, in dem sich das SrZrO_3 bildet $|\text{SrZrO}_3|$, wird mit 100 nm abgeschätzt [88]. Die Leitfähigkeiten des CGOs σ_{CGO} und des YSZs σ_{YSZ} sind entnommen aus [35, 187–193]. Für CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) ergeben sich bei 800, 700 und 600 °C Werte von 0,071, 0,033 und 0,013 S/cm. Für YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) beträgt die Leitfähigkeit 0,036, 0,014 und 0,005 S/cm.

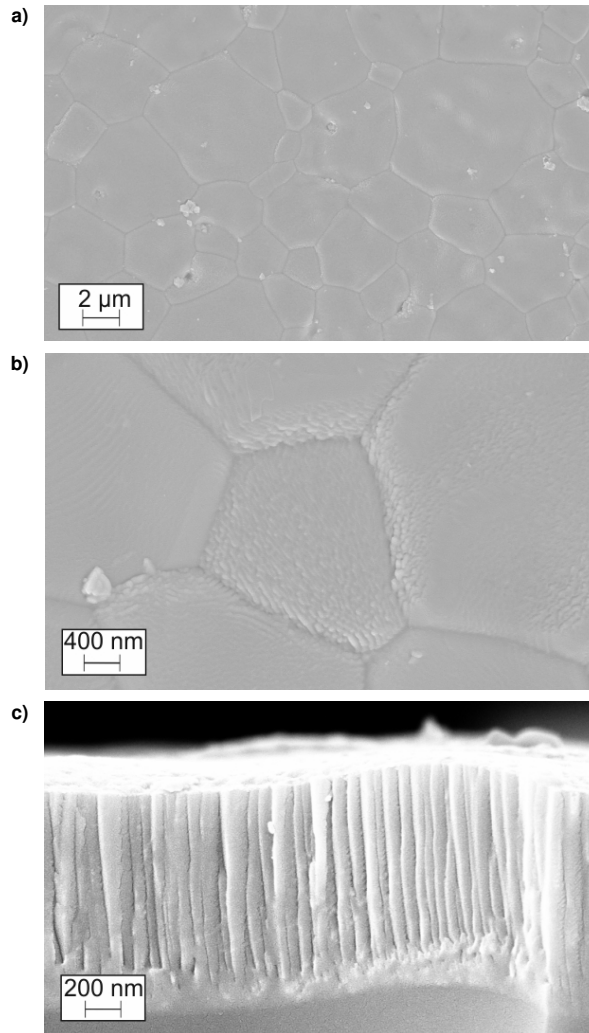


Abbildung 7.2: CGO-Schicht von einer SOFC-Halbzelle, die mittels Sputtern abgeschieden wurde; REM, In-Lens Sekundärelektronendetektor; a) und b) Aufsicht; c) gebrochener Querschnitt.

7.1.2 Widerstandzunahme der Jülicher SOFC

Abbildung 7.3 zeigt die Zunahme des flächenspezifischen Widerstandes des CGO/ SrZrO_3 /YSZ-Schichtverbundes mit dem Anteil der von SrZrO_3 bedeckten Querschnittfläche. Es sind die Verläufe bei den Parametern gezeigt, die den in der vorliegenden Arbeit charakterisierten SOFCs entsprechen. Es ist die Widerstandzunahme für zunehmende Querschnittbedeckungen für 600, 700 und 800 °C gezeigt. Die Zunahme des flächenspezifischen Widerstandes wird auf den Anfangswert ASR_0 , das heißt den Widerstand des CGO/YSZ-Schichtverbundes ohne SrZrO_3 bezogen. Diese Betrachtung enthält keine Informationen über den zeitlichen Verlauf.

Für die hier gezeigten Temperaturen verläuft die Widerstandzunahme mit zunehmender Querschnittbedeckung gleich. Das heißt, für eine gegebene Querschnittbedeckung ist der Widerstand unabhängig von der Temperatur. Die einzigen temperaturabhängigen Größen in Gleichung (7.3) sind die Leitfähigkeiten der CGO- und der YSZ-Schicht. Sie verändern sich im gegebenen Temperaturbereich in gleicher Weise, sodass kein Temperatureinfluss besteht. Im Folgenden werden daher die Ergebnisse für 700 °C diskutiert.

Bei kleinen Querschnittbedeckungen nimmt der Widerstand nur sehr geringfügig durch die Bildung von SrZrO_3 zu. Erst ab etwa 80 % Bedeckung ist eine Widerstandserhöhung festzustellen. Ab diesem Punkt nimmt der Widerstand stark zu, bis er schließlich divergiert. Bei den hier vorliegenden Bedingungen nimmt der flächenspezifische Widerstand um 10 % zu, wenn der Querschnitt zu rund 96 % mit SrZrO_3 bedeckt ist.

Für dieselben geometrischen Parameter wie zuvor, zeigt Abbildung 7.4 den Verlauf der verschiedenen Widerstandanteile. Für die hier vorliegenden Parameter ist der Widerstand der Punktkontakte (Kurve b)) sehr gering. Ab einer Querschnittbedeckung von 87 % nimmt der Widerstand der CGO- und der YSZ-Schicht durch die inhomogene Stromverteilung, die durch die Punktkontakte beschrieben wird, zu (dritter Term in Gleichung (7.3)). Diese Widerstandzunahme ist allerdings wesentlich geringer als die Widerstandzunahme verursacht durch die SrZrO_3 -Schicht gegeben durch den zweiten Term in Gleichung (7.3).

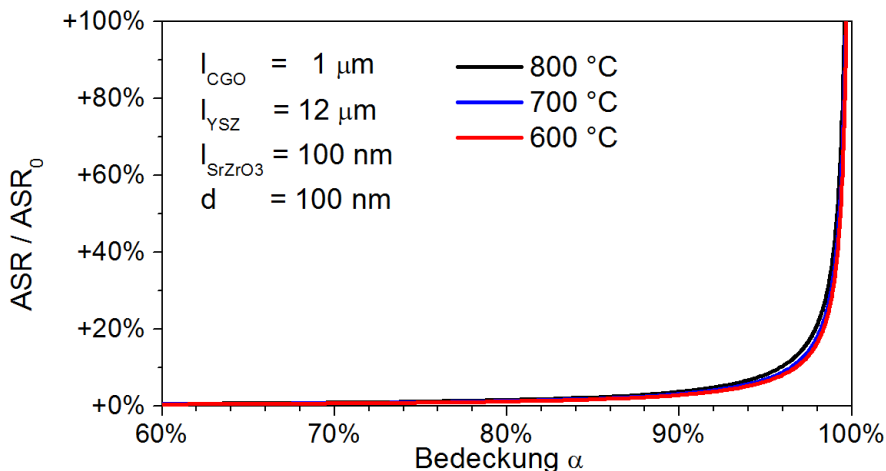


Abbildung 7.3: Zunahme des flächenspezifischen Widerstandes des CGO/ SrZrO_3 /YSZ-Schichtverbundes mit Zunahme der von SrZrO_3 -bedeckten Querschnittfläche bei verschiedenen Temperaturen. Parameter entsprechend den Zellen, die in Kapitel 5 charakterisiert wurden. Die Darstellung enthält keine Information zum zeitlichen Verlauf.

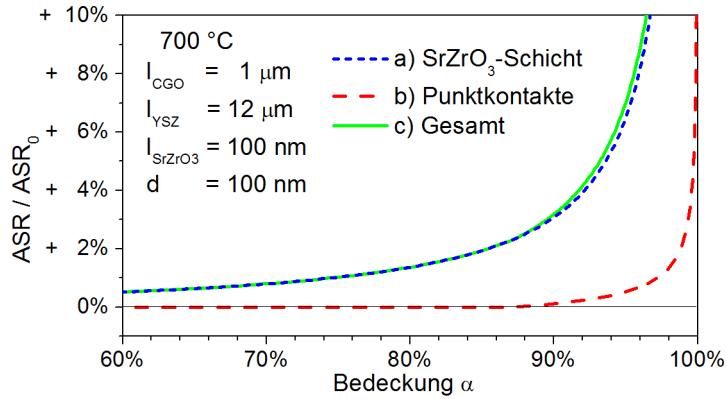


Abbildung 7.4: Zunahme der einzelnen Widerstandbeiträge mit Zunahme der von SrZrO_3 -bedeckten Querschnittfläche.

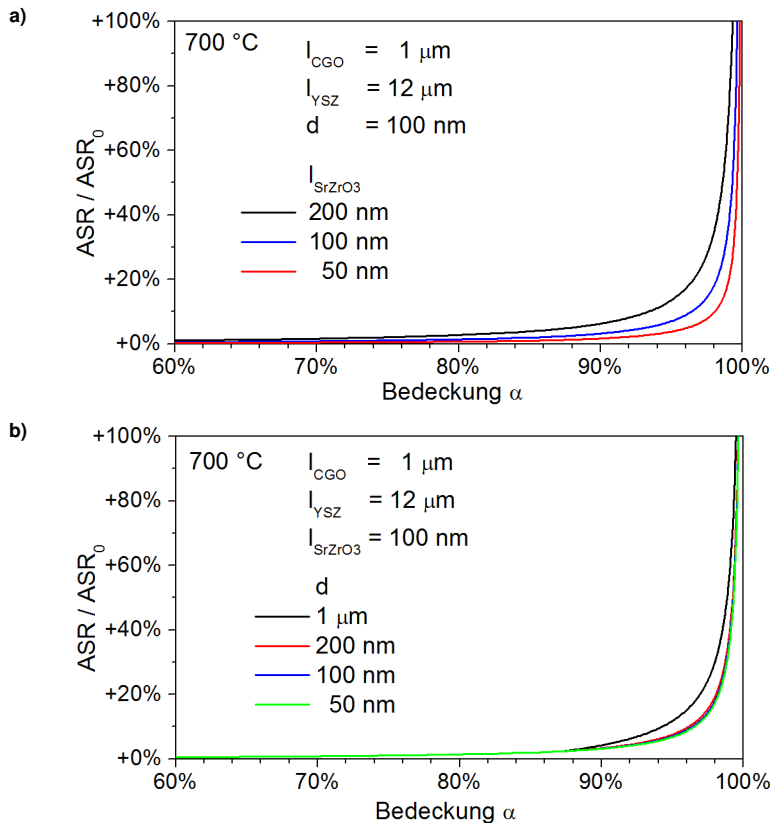


Abbildung 7.5: Zunahme des flächenspezifischen Widerstandes der CGO/YSZ-Schicht mit Zunahme der von SrZrO_3 -bedeckten Querschnittfläche, Variation der Parameter; **a)** Verschiedene SrZrO_3 -Dicken; **b)** Verschiedene CGO-Kristallitgrößen.

7.1.3 Abhängigkeit von den geometrischen Parametern

Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6 zeigen die Variation der geometrischen Parameter. Es wird der Einfluss der Dicke der CGO-Schicht l_{CGO} , der Dicke der YSZ-Schicht l_{YSZ} , der Dicke der Schicht, in der das SrZrO_3 gebildet wird l_{SrZrO_3} , sowie der CGO-Korngröße d untersucht. Zum Vergleich der verschiedenen Widerstandverläufe wird die Querschnittbedeckung bei einer Widerstandzunahme von 10 % herangezogen. In Tabelle 7.1 sind diese Werte für die verschiedenen betrachteten Fälle aufgeführt.

Abbildung 7.5a) vergleicht die Widerstandzunahme für verschiedene Dicken der Schicht, in dem sich das SrZrO_3 bildet. Es ist die Widerstandzunahme für den Vergleichsfall bei 700 °C für eine Länge l_{SrZrO_3} von 50, 100 und 200 nm gezeigt. Die Dicke der Schicht, in der sich das SrZrO_3 bildet, hat für diese Werte nur einen geringfügigen Einfluss auf den Widerstandverlauf. Mit einer dickeren Schicht ist der Widerstand für eine gegebene Bedeckung etwas größer. Für eine Schichtdicke von 50, 100 beziehungsweise 200 nm ist der Widerstand um 10 % vergrößert, wenn der Querschnitt zu etwa 98 %, 96 % beziehungsweise 93 % bedeckt ist.

Die Variation der CGO-Korngröße hat auch erst bei großen Bedeckungen einen Einfluss auf die Widerstandzunahme. In Abbildung 7.5b) ist der Widerstandverlauf bei Variation der CGO-Korngröße zwischen 50 nm und 1 μm gezeigt. Die CGO- und die YSZ-Schichtdicke sind analog zu den Zellen gewählt, die in der vorliegenden Arbeit charakterisiert wurden. Der Verlauf der Widerstandzunahme ist bis zu einer Bedeckung von 87 % identisch. Bei 87 % kommt der zusätzliche Term durch die inhomogene Stromverteilung hinzu (3. Term in Gleichung (7.3)). Nur dieser Term in Gleichung (7.3) ist abhängig von der CGO-Korngröße d . Im weiteren Verlauf nimmt der Widerstand für dickere Schichten etwas stärker zu. Vergleicht man CGO-Korngrößen von 50 nm und 1 μm , so ist der Widerstand um 10 % vergrößert, wenn der Querschnitt zu etwa 97 %, beziehungsweise 94 % mit SrZrO_3 bedeckt ist.

Die Dicke der CGO- und der YSZ-Schicht hat unter den geometrischen Parametern den größten Einfluss auf die prozentuale Widerstandzunahme, siehe Abbildung 7.6a). Bei dünneren Schichten nimmt der Widerstand bei gleichen Bedeckungen prozentual stärker zu als bei dickeren Schichten. Abbildung 7.6b) zeigt die absolute Widerstandzunahme für dieselben Bedingungen wie Abbildung 7.6a). Der absolute Widerstandverlauf ist für diese Bedingungen identisch. Die absolute Widerstandzunahme $ASR - ASR_0$ ist unabhängig von der CGO- und der YSZ-Schichtdicke, siehe Gleichung (7.3). Die prozentualen Widerstandzunahmen sind allerdings aufgrund des stark unterschiedlichen Anfangswiderstandes ASR_0 unterschiedlich stark. Der Anfangswiderstand liegt für die betrachteten vier Fälle zwischen 102 und 1.160 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$, siehe Tabelle 7.1. Die Widerstandzunahme bei einer CGO-Schichtdicke von 1, beziehungsweise 10 μm und jeweils einer YSZ-Schichtdicke von 12 μm ist nahezu identisch. Der Unterschied der CGO-Schichtdicke hat hier keine Auswirkung, da die CGO-Leitfähigkeit etwa dreimal größer ist als die YSZ-Leitfähigkeit, siehe oben. Der Widerstand ohne SrZrO_3 beträgt hier 1.160, beziehungsweise 887 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$. Bei gleichbleibender CGO-Schichtdicke von 1 μm und einer von 12 auf 1 μm verringerten YSZ-Schichtdicke ist die Widerstandzunahme größer. Hier ist der Widerstand ohne SrZrO_3 887, beziehungsweise 102 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$. Bei dünnen Schichten von jeweils 1 μm nimmt der Widerstand um 10 % zu, wenn der Querschnitt zu etwa 77 % mit SrZrO_3 bedeckt ist. Bei dicken Schichten von 10 (l_{CGO}), beziehungsweise 12 μm (l_{YSZ}) nimmt der Widerstand um 10 % zu, wenn der Querschnitt erst zu etwa 97 % bedeckt ist.

Für die diskutierten 9 Parametervariationen ergibt sich ein Mittelwert der Widerstandzunahme von 10 % bei einer Querschnittbedeckung von rund 95 %. Dieser Richtwert einer Querschnittbedeckung von 95 % wird im Folgenden als Grenzwert für den Betrieb einer SOFC angenommen. Bei dieser Querschnittbedeckung ist der Widerstand um etwa 10 % angestiegen. Mit weiter zunehmender Bedeckung steigt der Widerstand schnell und stark an, sodass ein weiterer Betrieb der SOFC nicht mehr sinnvoll ist.

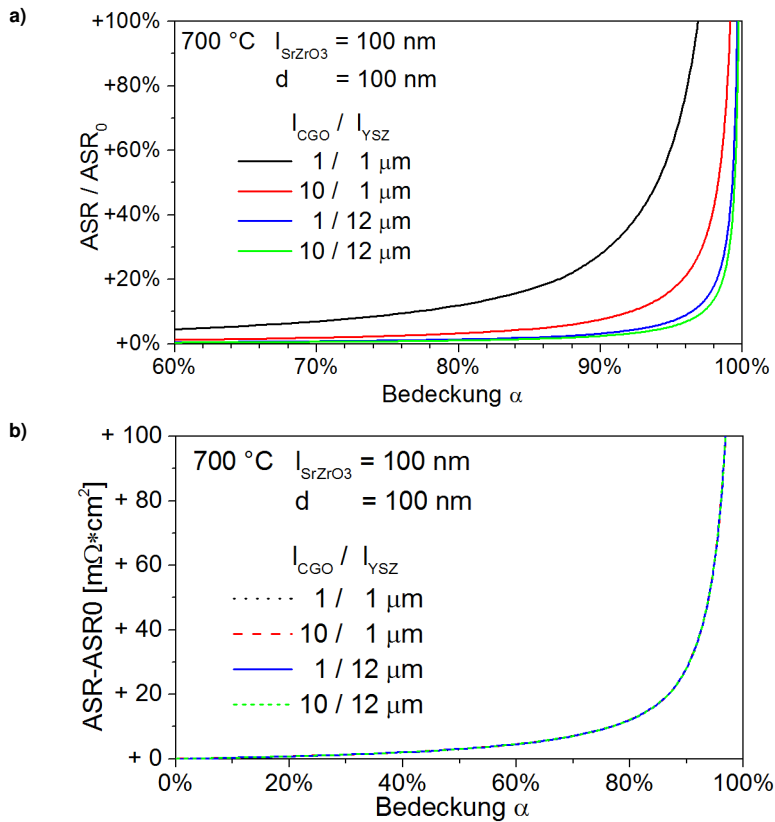


Abbildung 7.6: Zunahme des flächenspezifischen Widerstandes der CGO/YSZ-Schicht mit Zunahme der von SrZrO_3 -bedeckten Querschnittfläche, Variation der YSZ- und CGO-Dicke **a)** relative Widerstandzunahme; **b)** absolute Widerstandzunahme.

Tabelle 7.1: Zunahme des flächenspezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Querschnittbedeckung mit SrZrO_3 in Abhängigkeit der geometrischen Parameter bei 700 °C

$I_{\text{CGO}} [\mu\text{m}]$	1	1	1	10	10	1	1	1	1
$I_{\text{YSZ}} [\mu\text{m}]$	12	12	12	12	1	1	12	12	12
$I_{\text{SrZrO}_3} [\text{nm}]$	100	50	200	100	100	100	100	100	100
$d [\text{nm}]$	100	100	100	100	100	100	1.000	200	50
$ASR_0 [\text{m}\Omega\text{cm}^2]$	887	887	887	1.160	374	102	887	887	887
$\alpha @ ASR = +10\%$	96 %	98 %	93 %	97 %	92 %	77 %	94 %	96 %	97 %

7.2 Zeitlicher Verlauf der Widerstandzunahme

Der im vorangegangenen Abschnitt hergestellte geometrische Zusammenhang zwischen der Widerstandzunahme und der Querschnittsbedeckung mit SrZrO₃ wird in diesem Abschnitt mit der Zeit verknüpft. Es wird die Zeit für die Bildung einer bestimmten Menge an SrZrO₃ berechnet. Damit ist die zeitliche Zunahme des Widerstandes gegeben.

7.2.1 Formalismus

Es wird angenommen, dass das SrZrO₃ auf der CGO/YSZ-Grenzfläche Inseln mit konstanter Dicke l_{SrZrO_3} aber mit einem zunehmenden Querschnitt bildet. Der Querschnitt aller SrZrO₃-Inseln entspricht der Querschnittsbedeckung der CGO/YSZ-Grenzfläche mit SrZrO₃, genannt α . Die Zeit t für die Bildung einer bestimmten Menge an SrZrO₃ entspricht damit der Zeit, bis der Anteil α des Querschnitts mit SrZrO₃ bedeckt ist. Weiterhin wird angenommen, dass die SrZrO₃-Bildung diffusionslimitiert ist. Das heißt für die Bildungsrate ist allein die Strontiumdiffusion durch die CGO-Schicht maßgeblich. Die Kinetik der SrZrO₃-Bildung wird vernachlässigt. Somit wird das Sr sobald es die CGO/YSZ-Grenzfläche erreicht, instantan in SrZrO₃ umgesetzt.

Um die Zeit zu berechnen, die es dauert, bis sich ein gewisser Anteil an SrZrO₃ auf dem Elektrolyten bildet, wurde der Fluss an SrO durch die CGO-Schicht im stationären Fall berechnet. Wie im Grundlagenkapitel 4.3.2 hergeleitet, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Zeit t und dem Bedeckungsgrad α :

$$t = \alpha \cdot \frac{1}{\delta D_{\text{Sr,Korngf}}} \cdot \frac{d}{2} \cdot \frac{l_{\text{CGO}} \cdot l_{\text{SrZrO}_3} \cdot c_{\text{Sr,SrZrO}_3}}{\Delta c_{\text{Sr,CGO}}} \quad (7.4)$$

Die Zeit t ist proportional zum Bedeckungsanteil α . Sie ist abhängig vom Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizienten in CGO $D_{\text{Sr,Korngf}}$, von der CGO-Korngroße d , von der CGO-Korngrenzbreite δ , von der Dicke der CGO-Schicht l_{CGO} , von der Dicke der Schicht, in der das SrZrO₃ gebildet wird l_{SrZrO_3} , von der Sr-Konzentration in SrZrO₃ $c_{\text{Sr,SrZrO}_3}$ und vom Sr-Konzentrationsunterschied in der CGO-Schicht im stationären Fall $\Delta c_{\text{Sr,CGO}}$. Mit dem geometrischen Modell, das heißt der Zunahme des Widerstandes mit der Querschnittsbedeckung α (siehe Gleichung (7.2) und (7.3)), und dem obigen Zusammenhang zwischen der Zeit t und der Querschnittsbedeckung α , ist die zeitliche Zunahme des Widerstandes bestimmt.

Im Folgenden werden 6 Fälle diskutiert, alle Parameter sind in Tabelle 7.2 aufgeführt. Es wird die zeitliche Widerstandzunahme bei Temperaturen im Bereich von 600 bis 800 °C abgeschätzt. Die einzige von der Temperatur abhängige Größe ist der Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient $\delta D_{\text{Sr,Korngf}}$. Dieser wurde in Kapitel 6 abgeschätzt.

Als Vergleichsfall wird wie im vorangegangenen Abschnitt eine Geometrie entsprechend der Jülicher SOFC verwendet. Das heißt die CGO-Schichtdicke l_{CGO} beträgt 1 µm und die CGO-Korngroße d beträgt 100 nm (siehe Abbildung 7.2). In den weiteren Fällen wird die CGO-Korngroße d zwischen 100 nm und 200 nm und die CGO-Schichtdicke l_{CGO} zwischen 1 und 2 µm variiert. Die Dicke der Schicht, in der sich das SrZrO₃ bildet l_{SrZrO_3} wird mit 100 nm abgeschätzt [88]. Die Konzentration von Sr in SrZrO₃ $c_{\text{Sr,SrZrO}_3}$ ist gegeben als 0,023 mol/cm³ [194].

Der Sr-Konzentrationsunterschied in der CGO-Schicht im stationären Fall $\Delta c_{\text{Sr,CGO}}$ wird über die Diffusionsmessungen in Kapitel 6 abgeschätzt. Diese Diffusionsprofile sind alle im instationären Fall angenommen. Das heißt, die Konzentration würde sich mit der Zeit noch verändern. Genauer gesagt, wird die Sr-Konzentration an der Grenze zur Sr-Quelle konstant bleiben, die Sr-Konzentration an der Sr-Senke allerdings ansteigen.

Die Sr-Konzentration an der Grenze zur Sr-Quelle C_0 betrug in den Diffusionsexperimenten Werte zwischen $3,0 \cdot 10^{-4}$ und $3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/cm³, siehe Tabelle 6.2 auf Seite 92. Unter der Annahme, dass der Konzentrationsunterschied über die CGO-Schicht etwa 1 % der Maximalkonzentration C_0 beträgt, kann der mittlere Konzentrationsunterschied $\Delta c_{\text{Sr,CGO}}$ zu 10^{-5} mol/cm³ abgeschätzt werden.

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, ist der Verlauf der Widerstandzunahme mit zunehmender Flächenbedeckung α relativ unempfindlich gegenüber den geometrischen Parametern (Schichtdicken von CGO und YSZ, CGO-Korngröße). Daher wird hier der Vergleichswert bei einer Querschnittbedeckung α von 95 % herangezogen. Ab dieser Querschnittbedeckung nimmt der Widerstand rasant zu und kann als obere Grenze der Betriebsdauer einer SOFC angesehen werden. Diese Laufzeit gibt daher ein Maß für die maximale Betriebszeit einer SOFC.

7.2.2 Degradationsverlauf

Abbildung 7.7 zeigt die Zunahme des Widerstandes der CGO/SrZrO₃/YSZ-Schichtfolge mit der Zeit gemäß den 6 Fällen in Tabelle 7.2. In Abbildung 7.7a) ist der Vergleichsfall bei 700 °C und einer Geometrie, die der Jülicher SOFC entspricht, gezeigt. Es ist die Zunahme des Widerstandes mit der Zeit t und auch der Querschnittbedeckung α gezeigt. Nach etwa 1,2 Jahren ist der CGO/YSZ-Querschnitt zu etwa 80 % mit SrZrO₃ bedeckt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich der Widerstand um weniger als 2 % erhöht. Bei diesen Punkt setzt in etwa die beschleunigte Zunahme des Widerstandes ein. Nach 1,4 Jahren ist der Querschnitt zu 95 % mit SrZrO₃ bedeckt. Dieser Wert wird als maximale Betriebszeit angesehen. Danach nimmt der Widerstand sehr schnell zu und ein weiterer Betrieb der SOFC ist nicht mehr sinnvoll.

In Abbildung 7.7b) wird die Widerstandzunahme mit der Zeit für verschiedene Temperaturen verglichen. Die Geometrie entspricht wieder der der Jülicher SOFC. Die maximale Betriebsdauer bei einer Querschnittbedeckung von 95 % ist bei 800 °C nach 0,4 Jahren erreicht. Bei 700 °C ist die maximale Betriebsdauer, wie oben erwähnt, nach 1,2 Jahren, bei 650 °C nach 2,9 Jahren und bei 600 °C nach 6,4 Jahren erreicht. Aufgrund der Nichtlinearität des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur (Arrhenius-Abhängigkeit, siehe Kapitel 3.3) verhält sich auch die maximale Betriebsdauer nicht linear mit der Betriebstemperatur. Mit geringerer Betriebstemperatur vergrößert sich die maximale Betriebsdauer überproportional.

In Abbildung 7.7c) ist die Widerstandzunahme mit der Zeit bei 700 °C für verschiedene Dicken der CGO-Schicht l_{CGO} und verschiedene Korngrößen d gezeigt. Da diese beiden Größen linear in Gleichung (7.4) vorkommen, hängt die maximale Betriebsdauer auch linear von ihnen ab. Bei gleichbleibender CGO-Korngröße d von 100 nm aber einer von 1 μm auf 2 μm vergrößerten CGO-Schichtdicke l_{CGO} verlängert sich die maximale Betriebszeit von 1,4 auf 2,8 Jahre. Ist zudem auch noch die CGO-Korngröße verdoppelt, so vervierfacht sich die maximale Betriebszeit von auf 5,6 Jahre.

Tabelle 7.2: Parameter für die Bestimmung des Degradationsverlaufes; grau hinterlegt sind die Veränderungen gegenüber dem Vergleichsfall Nr. 1; die weiteren Parameter sind: $l_{\text{YSZ}} = 12 \mu\text{m}$, $l_{\text{SrZrO}_3} = 100 \text{ nm}$, $\Delta c_{\text{Sr,CGO}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, $c_{\text{Sr,SrZrO}_3} = 0,023 \text{ mol/cm}^3$

Ergebnisnummer	1	2	3	4	5	6
T [°C]	700	800	650	600	700	700
σ_{CGO} [S/cm] [187–192]	0,033	0,071	0,021	0,013	0,033	0,033
σ_{YSZ} [S/cm] [35, 193]	0,014	0,036	0,008	0,005	0,014	0,014
δD_{Korngr} [$10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$]	2,5	8,6	1,2	0,54	2,5	2,5
d [nm]	100	100	100	100	100	200
l_{CGO} [μm]	1	1	1	1	2	2
t @ $\alpha = 95 \%$ [a]	1,4	0,40	2,9	6,4	2,8	5,6

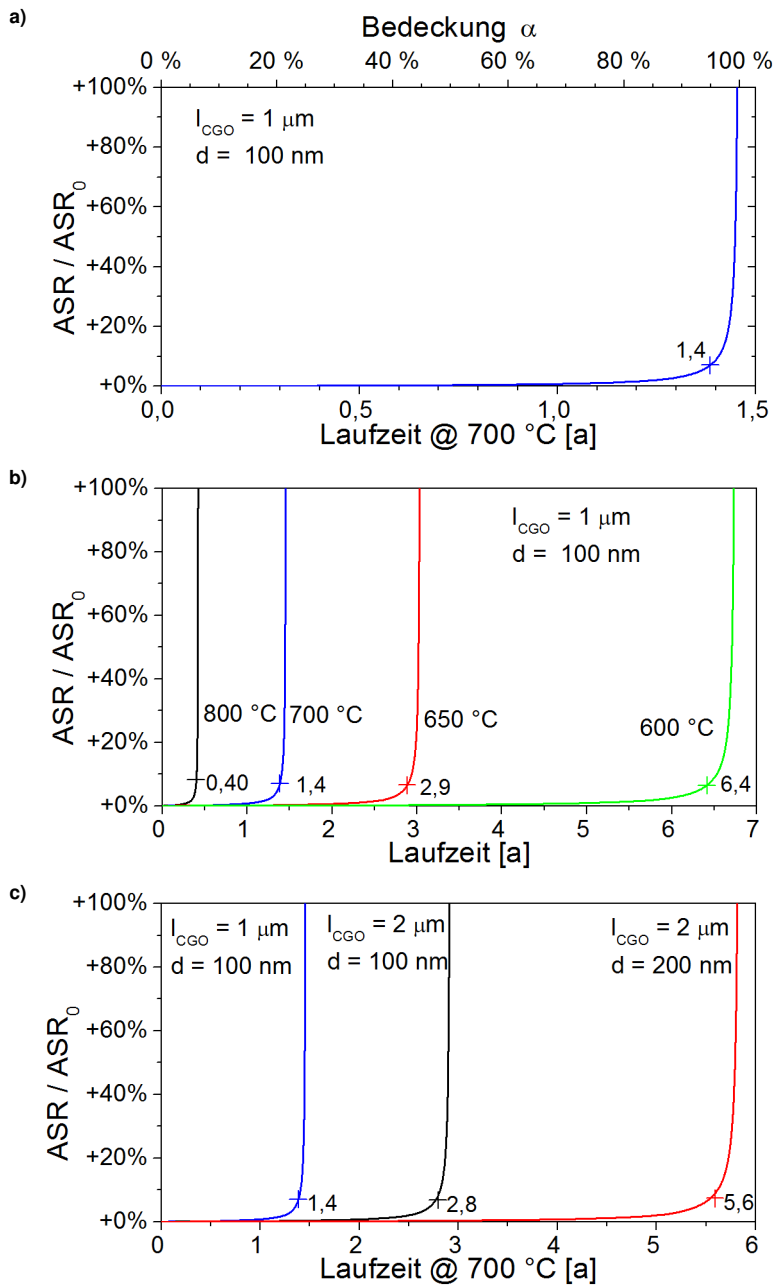


Abbildung 7.7: Widerstandszunahme mit der Zeit; **a)** bei 700 °C und Standardbedingungen gemäß Ergebnis Nr. 1; **b)** Vergleich verschiedener Temperaturen bei Standardbedingungen, Ergebnis Nr. 1 - 4; **c)** Vergleich verschiedener CGO-Korngrößen und CGO-Schichtdicken, Ergebnis Nr. 1, 5 und 6.

7.3 Diskussion

In diesem Kapitel wurde ein Modell entwickelt, das die Widerstandszunahme einer SOFC beschreibt, wenn sich die Oxidionenleitung blockierendes Strontiumzirkonat auf dem Elektrolyten abscheidet und dadurch der leitende Querschnitt verringert wird. Der Widerstandverlauf für Temperaturen von 600 - 800 °C, CGO-Schichtdicken von 1 - 10 µm, YSZ-Schichtdicken von 1 - 12 µm und CGO-Korngrößen von 0,1 - 10 µm konnte prognostiziert werden.

7.3.1 Widerstandverlauf mit zunehmender Querschnittbedeckung

Die prozentuale Zunahme des Widerstandes mit zunehmender Querschnittbedeckung mit SrZrO_3 ist bei geringen Bedeckungen sehr gering. Bei den hier betrachteten Fällen nimmt der Widerstand im ungünstigsten Fall um 10 % bei einer Querschnittbedeckung von 77 % zu. Der Durchschnitt aller betrachteten Fälle liegt bei 95 % Bedeckung (siehe Tabelle 7.1). Im SOFC-Betrieb ist daher bei Bedeckungsanteilen von unter 95 % ein Einfluss von SrZrO_3 auf die Zelleistung nicht feststellbar. Die Widerstandszunahme von 10 % wird leicht von anderen, stärker ausgeprägten Degradationsphänomenen überdeckt.

Mit weiter zunehmender Bedeckung nimmt die Widerstandszunahme dann sehr schnell zu. Aufgrund der starken und schnellen Zunahme des Widerstandes und dem damit verbundenen starken Leistungsrückgang ist ein Betrieb der SOFC in diesem Stadium nicht mehr sinnvoll. Daher wurde ein Grenzwert für den Bedeckungsanteil von 95 % identifiziert, der das Ende des SOFC-Betriebs festlegt.

Für eine gegebene Querschnittbedeckung ist der Widerstand unabhängig von der Temperatur (im Bereich 600 - 800 °C). Bei Veränderung der Temperatur ändern sich im Modell nur die Leitfähigkeiten des CGO's und des YSZ's (siehe Gleichung (7.3)). Das Verhältnis dieser beiden Größen ändert sich zwar geringfügig mit der Temperatur, fällt aber für den Widerstand in diesem Temperaturbereich nicht ins Gewicht.

Der Verlauf der Widerstandzunahme mit zunehmendem Bedeckungsanteil der CGO/YSZ-Grenzfläche mit SrZrO_3 verändert sich nur geringfügig bei Variation der geometrischen Parameter, das heißt mit der Dicke der CGO- und der YSZ-Schicht sowie der CGO-Korngröße und dem Modellparameter der Schichtdicke, in der sich das SrZrO_3 bildet. In Tabelle 7.1 sind die berechneten Widerstandzunahmen mit dem Bedeckungsanteil für verschiedene Werte der geometrischen Parameter aufgelistet. Die Widerstandszunahme ist bei einem gegebenen Bedeckungsanteil geringer bei dicken CGO-/YSZ-Schichten, kleinen CGO-Körnern und einer dünnen Schicht, in der sich das SrZrO_3 bildet.

Mit der Dicke der Schicht, in der sich das SrZrO_3 bildet l_{SrZrO_3} , steigt die Widerstandzunahme an, siehe Abbildung 7.5a). Je dicker diese Schicht ist, umso größer ist der Widerstand dieser Schicht, vergleiche mit Gleichung (7.3). Dieser Parameter ist allerdings ein Modellparameter und nicht direkt eine geometrische Größe der SOFC, die bei der Fertigung der SOFC angepasst werden kann. Anhand von TEM-Aufnahmen nach Knibbe *et al.* wird diese Dicke zu 100 nm abgeschätzt [88].

Die etwas größere Widerstandzunahme mit größeren CGO-Körnern bei einem gegebenen Bedeckungsanteil wird anhand von Abbildung 7.8 erläutert. Bei größeren CGO-Körnern, ist der Bereich, der durch die Punktkontakte beschrieben wird, breiter. Damit ist in einem größeren Bereich des Probenvolumens die Stromverteilung inhomogen. Dies entspricht einem größeren Widerstand. Damit nimmt bei größeren CGO-Körnern der Widerstand um denselben Anteil schon bei etwas geringeren Querschnittbedeckungen zu, als bei kleineren Körnern.

Die prozentuale Widerstandzunahme hängt stark von der Dicke der CGO- und der YSZ-Schicht ab. Bei dünneren Schichten ist die prozentuale Widerstandzunahme bei einer gegebenen Bedeckung größer als bei dicken Schichten. Wie oben erläutert, ist die größere prozentuale Widerstandszunahme auf den geringeren Anfangswiderstand ASR_0 zurückzuführen. Die absolute Widerstandszunahme ist für die betrachteten verschiedenen Schichtdicken identisch. Mit geringeren Schichtdicken ist auch der Anfangswiderstand ASR_0 geringer. Dadurch ist dieselbe absolute Widerstandzunahme prozentual für dünnere Schichten größer als für dickere Schichten.

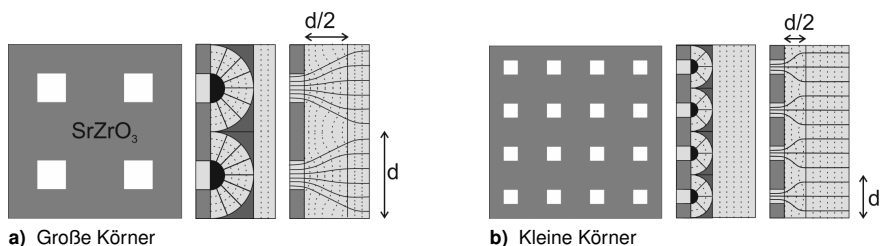


Abbildung 7.8: Einfluss der CGO-Korngröße auf die Widerstandzunahme; links ist jeweils die Aufsicht auf den Querschnitt gezeigt, die dunklen Bereichen entsprechen SrZrO_3 ; in der Mitte ist der Querschnitt mit dem Potentialverlauf der Punktkontakte gezeigt; rechts ist der Verlauf der Stromlinien gezeigt.

7.3.2 Zeitlicher Verlauf der Widerstandszunahme

Der zeitliche Verlauf der Widerstandszunahme ist proportional zum Verlauf der Widerstandszunahme mit zunehmender Querschnittsbedeckung. Das heißt, der oben beschriebene Verlauf lässt sich auf den zeitlichen Verlauf übertragen. Pro Zeitintervall bildet sich unabhängig von der Gesamtbetriebszeit der SOFC dieselbe Menge an SrZrO_3 . Zu Anfang des SOFC-Betriebs wird daher kaum ein Einfluss von SrZrO_3 auf den Widerstand feststellbar sein. Ab dem Erreichen des Grenzwertes von einer Querschnittsbedeckung von 95 % nimmt der Widerstand schnell zu und ein weiterer Betrieb der SOFC ist nicht mehr sinnvoll.

Für eine Geometrie, die der in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 5 charakterisierten Zellen entspricht, ergibt sich bei 800 °C eine maximale Betriebszeit von 0,7 Jahren, bei 700 °C von 2,4 Jahren. Für derartige SOFCs ist ein Betrieb bei 800 °C für 1,7 Jahre (15.144 h) und bei 700 °C von derzeit 7,3 Jahren (61.000 h im September 2014) ohne eine beschleunigte Degradation nachgewiesen [14]. Die abgeschätzten maximalen Betriebszeiten weichen damit stark von den schon nachgewiesenen Betriebszeiten ab.

Die Abweichungen der Ergebnisse vom Experiment liegen zum einen an der Ungenauigkeit der abgeschätzten Parameter und zum anderen vermutlich auch am Modell selbst, in dem die Kinetik der SrZrO_3 -Bildung vernachlässigt wird.

7.3.2.1 Unsicherheit der Parameter

Die für die Widerstandzunahme relevanten Parameter sind im Folgenden aufgelistet. Alle Parameter kommen linear, beziehungsweise direkt reziprok in Gleichung (7.4) vor. Die maximale Betriebszeit ist damit proportional, beziehungsweise antiproportional zu diesen Parametern.

- Dicke der CGO-Schicht l_{CGO} :
Die Dicke der CGO-Schicht wurde aus REM-Aufnahmen in Abbildung 5.2 (Seite 51) abgeschätzt. Die CGO-Schichtdicke ist eine geometrische Größe der SOFC und kann prinzipiell über die Herstellung angepasst werden. Im Modell ist sie daher nicht fehlerbehaftet. Bei einer dickeren CGO-Schicht ist die maximale Betriebsdauer verlängert.
- CGO-Korngröße d :
Die Korngröße wurde anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 7.2 (Seite 99) zu 100 nm abgeschätzt. Diese optische Abschätzung beinhaltet Unsicherheiten, die in der Größenordnung von etwa 50 % liegen. Prinzipiell kann diese geometrische Größe durch eine veränderte Herstellung verändert werden. Die maximale Betriebsdauer verlängert sich mit größeren Körnern.
- Dicke der Schicht, in der sich das SrZrO_3 bildet l_{SrZrO_3} :
Diese Dicke wurde anhand einer Literaturstelle zu 100 nm abgeschätzt [88]. Bei den hier vorliegenden CGO-Korngrößen von rund 100 nm stellt diese Abschätzung eine maximal mögliche Obergrenze dar. Es ist nicht wahrscheinlich, dass die SrZrO_3 -Körner bevorzugt in die CGO-Schicht hinein, das

heißt von der YSZ-Schicht weg wachsen. Es ist eher wahrscheinlich, dass sich die SrZrO_3 -Körnern entlang der CGO-/YSZ-Grenzfläche ausbilden. Diese Größe ist daher im Modell fehlerbehaftet und kann durchaus 50 % geringer sein als zuvor angenommen. Bei geringeren Schichtdicken ist die maximale Betriebsdauer geringer.

- Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient in CGO $\delta D_{\text{Sr},\text{Korng}}$:

Der Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient wurde in Kapitel 6 experimentell bestimmt (siehe Gleichung (6.7) auf Seite 91). Die CGO-Schichten der in der vorliegenden Arbeit charakterisierten SOFCs sind ähnlich wie die Proben EK-5 und EK-6, an denen dieser Diffusionskoeffizient bestimmt wurde, durch Magnetronputtern abgeschieden (vergleiche Präparationsbeschreibung auf Seite 47 und 77). Einzig die Prozessenergie und das Substrat sind unterschiedlich. Die Prozessenergie betrug bei den Schichten der SOFC 700 Wh, bei den Modellproben 1.400 Wh. Bei den SOFCs wird die CGO-Schicht auf den amorphen YSZ-Elektrolyten abgeschieden, bei den Modellproben wurde sie auf einen YSZ-Einkristall abgeschieden.

Die CGO-Schichten der Proben EK-5 und EK-6 sind hochorientiert (siehe Abschnitt 6.3.2), die der SOFCs zeigen keine Vorzugsorientierung (die XRD-Messungen der SOFCs sind in der vorliegenden Arbeit nicht gezeigt). Die REM-Aufnahmen der Querschnitte der Proben sind vergleichbar (siehe Abbildung 6.2 auf Seite 81 und Abbildung 7.2 auf Seite 99). In den Aufsichten der Modellproben sind Lücken zwischen den CGO-Körnern vorhanden. Die Aufsichten der CGO-Schichten der SOFCs erscheinen dichter.

Aufgrund dieser Unterschiede könnte der Anteil der schnellen Diffusionspfade für diese Probentypen unterschiedlich sein. Damit könnte der Anteil der Diffusion entlang innerer Oberflächen oder auch der Diffusion in der Gasphase größer sein.

Generell verlängert sich die maximale Betriebsdauer mit einem geringeren Diffusionskoeffizienten.

- Sr-Konzentrationsunterschied in der CGO-Schicht im stationären Fall $\Delta c_{\text{Sr},\text{CGO}}$:

Die Abschätzung geschah anhand der Diffusionsprofile von Sr in CGO in Kapitel 6 (siehe Tabelle 6.2 auf Seite 92). Diese Diffusionsprofile entsprechen allerdings einem instationären Zustand, in dem sich die Konzentration ändert. Im stationären Zustand nimmt die Konzentration an der CGO/YSZ-Grenzfläche zu, wodurch der Sr-Konzentrationsunterschied über die CGO-Schicht geringer wird.

Außerdem wurde für die Abschätzung des Sr-Flusses durch die CGO-Schicht SrO und nicht LSCF , das in der realen SOFC vorliegt, als Diffusionsquelle angenommen. Die Aktivität von Sr in LSCF ist geringer als in SrO . Dadurch wird in der realen SOFC mit einer LSCF -Kathode die Sr-Konzentration in der CGO-Schicht wahrscheinlich geringer sein.

Der Konzentrationsunterschied $\Delta c_{\text{Sr},\text{CGO}}$ wurde anhand der gemessenen Diffusionsprofile zu 10^{-5} mol/cm^3 abgeschätzt (siehe Seite 104). Der Wert in realen Zellen kann durchaus eine Größenordnung hiervon abweichen. Ist der Konzentrationsunterschied geringer, so verlängert sich die maximale Betriebsdauer.

Die größten Unsicherheiten der im Modell auftretenden Größen liegen damit in den Parametern des Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient $\delta D_{\text{Sr},\text{Korng}}$ und des Sr-Konzentrationsunterschied in der CGO-Schicht $\Delta c_{\text{Sr},\text{CGO}}$.

7.3.2.2 Rückberechnung der Parameter

Aus den schon nachgewiesenen Betriebsdauern ohne beschleunigte Degradation können Anforderungen an die genannten Parameter abgeleitet werden. Wie oben erwähnt wurde bei 800°C ein Betrieb von 15.144 h und bei 700°C ein Betrieb von 61.000 h ohne eine beschleunigte Degradation nachgewiesen. Mit Gleichung (7.4) kann damit ein Maximalwert für das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten δD_{Korng} und dem Sr-Konzentrationsunterschied $\Delta c_{\text{Sr},\text{CGO}}$ angegeben werden. Die übrigen Parameter Gleichung (7.4) werden wie zuvor gewählt.

Mit den bisher angenommenen Werten gilt:

$$\delta D_{\text{Korngr}} \cdot \Delta c_{\text{Sr,CGO}} = \begin{cases} 8,6 \cdot 10^{-24} \text{ mol/s} & @ 800^\circ\text{C} \\ 2,5 \cdot 10^{-24} \text{ mol/s} & @ 700^\circ\text{C} \end{cases}$$

Mit den nachgewiesenen Betriebszeiten ergibt sich:

$$\delta D_{\text{Korngr}} \cdot \Delta c_{\text{Sr,CGO}} < \begin{cases} 2,0 \cdot 10^{-24} \text{ mol/s} & @ 800^\circ\text{C}, 15.144 \text{ h} \\ 5,0 \cdot 10^{-25} \text{ mol/s} & @ 700^\circ\text{C}, 61.000 \text{ h} \end{cases}$$

Der Unterschied der beiden Werte beträgt einen Faktor von 4,3, beziehungsweise 5,0. Aufgrund der nachgewiesenen Betriebszeiten müsste das Produkt $\delta D_{\text{Korngr}} \cdot \Delta c_{\text{Sr,CGO}}$ mindestens einen Faktor 5 kleiner sein als zuvor angenommen.

Eine weitere Abschätzung ist auf den Anforderungen an ein SOFC-System begründet. Wie in der Einleitung in Kapitel 1 erläutert, ist ein stationärer Betrieb der SOFC von mindestens 10 Jahren gefordert. Daraus ergibt sich:

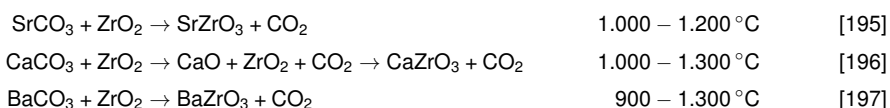
$$\delta D_{\text{Korngr}} \cdot \Delta c_{\text{Sr,CGO}} < 3,5 \cdot 10^{-25} \text{ mol/s} @ 10 \text{ Jahre}$$

Damit müsste das Produkt $\delta D_{\text{Korngr}} \cdot \Delta c_{\text{Sr,CGO}}$ bei 800 °C mindestens einen Faktor 25 und bei 700°C einen Faktor 7 kleiner sein als zuvor angenommen. Der Sr-Konzentrationsunterschied $\Delta c_{\text{Sr,CGO}}$ kann durchaus eine Größenordnung kleiner sein als bisher angenommen. Wäre dies der Fall, so wäre ein Betrieb einer SOFC bei 700 °C für über 10 Jahre möglich. Bei 800 °C wäre der Widerstand verursacht durch eine SrZrO₃-Bildung allerdings schon nach etwa 4 Jahren zu groß für einen weiteren Betrieb.

Auch das Produkt aus der theoretischen Korngrenzbreite δ und dem Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizienten D_{Korngr} kann aufgrund der unterschiedlichen Porosität und Kristallinität der Proben geringer sein als zuvor angenommen. Für eine besonders dichte CGO-Schicht in der SOFC verringert sich der Einfluss des schnellen Oberflächen- und Gasphasentransports. Damit wäre dann auch das Produkt δD_{Korngr} geringer und die maximale Betriebszeit verlängert.

7.3.2.3 Kinetik der SrZrO₃-Bildung

In dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell ist die Diffusion von Sr durch die CGO-Schicht der zeitlimitierende Prozess. Die Kinetik der Strontiumzirkonatbildung wurde vernachlässigt. In der Literatur sind wenige Daten zur Bildungskinetik von SrZrO₃ oder ähnlichen Verbindungen zu finden. Im Folgenden werden drei Veröffentlichungen vorgestellt, die die Kinetik der Festkörperreaktion von Sr-, Ca- oder Ba-Karbonat mit ZrO₂ zu (Sr,Ba,Ca)ZrO₃ für Temperaturen im Bereich von 900 - 1.300 °C untersuchen [195–197]:



Es werden Pulvermischungen verschiedener Körnung kalziniert und die Bildung des Produkts mit der Zeit mittels TGA/DTA (Thermogravimetrie, Differenz-Thermoanalyse) oder XRD (Röntgendiffraktometrie) gemessen. Es wurden die entsprechenden Ratenkonstanten k mit verschiedenen Modellen ermittelt. Die Ratenkonstante gibt an, nach welcher Zeit t welcher Anteil γ der ursprünglichen Stoffmenge sich in das Produkt umgewandelt hat. Die Ratenkonstanten zeigen Arrheniusverhalten. Die verschiedenen Ergebnisse sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

Tabelle 7.3: Ratenkonstanten für die Bildung verschiedener Zirkonate und von Strontiumtitanat; die Ratenkonstante zeigt Arrheniusverhalten: $k = k_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$; aus den extrapolierten Ratenkonstanten sind mit dem entsprechenden Modell die Zeiten t berechnet, bis sich 50 % der Edukte umgewandelt hat

Verbindung Korngröße Modell	SrZrO ₃ [195] 15 µm 3D Transport [198]	CaZrO ₃ [196] 150 nm / 1,5 µm	BaZrO ₃ [197] 80 nm / 600 nm 3D Phasengrenze
k_0 [1/min]	$2,8 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^7$
E_a [eV]	3,0	2,6	3,0
k [1/min] @ 800 °C	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$
k [1/min] @ 700 °C	$7,8 \cdot 10^{-10}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
t @ $\gamma = 0,5$; @ 800 °C	3,8 a	0,57 a	0,63 a
t @ $\gamma = 0,5$; @ 700 °C	110 a	10 a	17 a

Die Aktivierungsenergien E_a aller drei Bildungsrate sind vergleichbar und liegen im Bereich 2,6 - 3,0 eV, die Vorfaktoren k_0 sind allerdings stark unterschiedlich. Die Bildungsrate von CaZrO₃ bei Kalinkin *et al.* [196] und von BaZrO₃ bei Ubaldini *et al.* [197] sind vergleichbar. Die Bildungsrate von SrZrO₃ bei Bera *et al.* [195] sind etwa eine Größenordnung kleiner als die zuvor genannten. Extrapoliert man die angegebenen Bildungsrate entsprechend der verschiedenen Modelle, so sind bei 800 °C 50 % der Edukte nach etwa 4 Jahren in SrZrO₃ umgesetzt. 50 % CaZrO₃ und BaZrO₃ sind nach etwa einem halben Jahr umgesetzt. Mit sinkender Temperatur verlängern sich die Zeiten entsprechend.

Diese Zeitspannen der SrZrO₃-Bildung sind wesentlich größer als die Zeiten der Sr-Diffusion durch die CGO-Schicht. Damit wäre die SrZrO₃-Bildung im vorliegenden Modell nicht mehr diffusionslimitiert, sondern durch die Kinetik limitiert. Fraglich ist allerdings, ob diese Messungen auf den vorliegenden Fall übertragen werden können. In der vorliegenden Arbeit wird das SrZrO₃ an einer ausgedehnten Grenzfläche zwischen zwei Schichten und nicht in einer Pulvermischung gebildet. Der Reaktionsbereich zwischen den beiden Edukten ist im vorliegenden Fall wesentlich größer.

Außerdem ist in der vorliegenden Arbeit die SrZrO₃-Bildungsrate gekoppelt mit der an der CGO/YSZ-Grenzfläche zur Verfügung stehenden Menge an Sr. Diese wird durch die Sr-Diffusion durch die CGO-Schicht limitiert. Für die Abschätzung der SrZrO₃-Bildungsrate müsste daher die Kinetik der SrZrO₃-Bildung mit der Sr-Diffusion durch die CGO-Schicht gekoppelt werden.

7.3.3 Vergleich des Widerstandverlaufs mit Literaturdaten

In der Literatur wird von vergleichbaren Degradationsrate von Zellen mit porösen und dichten CGO-Schichten in Experimenten bis 5.000 h Betriebszeit bei 700 °C [25], beziehungsweise 750 °C berichtet [17, 20]. Bei porösen CGO-Schichten sollte die SrZrO₃-Bildung wesentlich schneller verlaufen, da hier das Sr durch das offene Porenvolumen und nicht über die inneren Grenzflächen transportiert wird. Jordan *et al.* berichten von einer Zunahme an SrZrO₃ für Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht, die Menge an SrZrO₃ wird aber nicht quantifiziert [25].

Die vergleichbaren Degradationsrate der Zellen mit porösen CGO-Schichten, bei denen SrZrO₃ festgestellt werden kann [25], und den Zellen mit dichten CGO-Schichten, bei denen kein SrZrO₃ festgestellt wird [17, 20], bestätigen den ermittelten Widerstandverlauf in der Weise, dass im Anfangsstadium kein Einfluss von SrZrO₃ auf den Widerstand vorhanden ist. Für die Zellen mit porösen CGO-Schichten in [25] ist nach 1.500 h Betriebszeit die gebildete Menge an SrZrO₃ gering, sodass noch nicht der Schwellenwert von 95 % Querschnittbedeckung erreicht ist. Damit liegt in [25] noch keine Widerstandzunahme aufgrund der SrZrO₃-Bildung vor.

7.3.4 Verlängerung der Betriebszeit

Die Betriebstemperatur hat einen sehr großen Einfluss auf die maximale Betriebszeit. Sowohl die Sr-Diffusion durch die CGO-Schicht als auch die SrZrO_3 -Bildung an der CGO/YSZ-Grenzschicht verlaufen bei höheren Temperaturen schneller. Damit ist die durch eine SrZrO_3 -Bildung begrenzte maximale Betriebszeit bei geringeren Temperaturen größer. Mit Verringerung der Temperatur sinkt allerdings auch die elektrochemische Leistung der Zelle. Daher ist ein Kompromiss zwischen der Degradationsrate und der Leistung zu treffen.

Die Widerstandzunahme durch die Bildung von SrZrO_3 kann durch eine Vergrößerung der CGO-Schichtdicke sowie der CGO-Korngröße verringert werden. Die Rate, mit der das SrZrO_3 auf dem Elektrolyten gebildet wird, hängt linear mit der CGO-Schichtdicke und der CGO-Korngröße zusammen. Das bedeutet, dicke CGO-Schichten und große CGO-Körner verlangsamen die Degradation aufgrund von SrZrO_3 -Ausscheidungen. Eine Zelle mit einer dickeren CGO-Schicht hat einen höheren ohmschen Widerstand. Dieser kann allerdings wieder verringert werden, wenn die YSZ-Schichtdicke dementsprechend verringert wird. Die technisch umsetzbaren Grenzwerte für die CGO- und die YSZ-Schicht liegen bei minimal 1 μm , die der CGO-Korngröße bei maximal 10 μm . Dünnere Schichten können nicht in SOFCs mit unebenem und teilweise porösem Anodensubstrat abgeschieden werden. Ebenfalls kann die Korngröße durch eine weitere Sinterung nicht vergrößert werden.

Nedelec *et al.* berichten von SOFCs desselben Zelltyp, wie in der vorliegenden Arbeit charakterisiert, mit einem YSZ-Elektrolyten und einer CGO-Schicht von jeweils 1 μm [199]. Diese dünnen Elektrolyten konnten dicht präpariert werden. Die Zellen zeigen eine hohe offene Zellspannung sowie Leistungsdichte.

Eine SOFC mit einem 1 μm YSZ-Elektrolyten und einer 12 μm CGO-Schicht hat etwa denselben ohmschen Widerstand wie eine Zelle mit einem 12 μm YSZ-Elektrolyten und einer 1 μm CGO-Schicht (bei 600 - 800 °C). Aufgrund der wesentlich dickeren CGO-Schicht haben die Zellen mit einem 1 μm YSZ-Elektrolyten und einer 12 μm CGO-Schicht allerdings eine 12-mal so lange Laufzeit, bis sich ein Einfluss von SrZrO_3 auf den Widerstand bemerkbar macht.

Das CGO hat allerdings einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als das YSZ (CGO: $12,7 \cdot 10^{-6}$ 1/K, YSZ: $10,5 \cdot 10^{-6}$ 1/K, für 30 - 1000 °C [32]). Die Verwendung einer dicken CGO-Schicht in Verbindung mit einem YSZ-Elektrolyten kann bei Temperaturveränderungen während der thermischen Zyklisierung der SOFC mechanische Spannungen verursachen. Dies kann im Extremfall zu Rissbildung im Elektrolyten und damit zum Versagen der Zelle führen.

Die CGO-Körner können über eine Anpassung des Abscheideverfahrens oder eine zusätzliche Sinterung vergrößert werden. Die dichten CGO-Schichten der Zellen, die in der vorliegenden Arbeit charakterisiert wurden, wurden über Elektronenstrahlverdampfen oder Sputtern abgeschieden. Dabei kann die Substrattemperatur und auch die Beschleunigungsspannung erhöht werden. In beiden Fällen haben die CGO-Partikel wenn sie auf dem Substrat auftreffen eine höhere Energie, wodurch sie sich eher einer vorliegenden kristallinen Struktur anpassen können und damit größere Kristallite bilden.

Auch eine zusätzliche Sinterung der Zelle bevor die Kathode aufgebracht wird kann die CGO-Körner vergrößern. Die CGO-Schichten, die über Siebdruck aufgebracht werden, werden bei etwa 1.300 °C für 3 h gesintert. Allerdings entsteht dabei an der Grenzfläche zwischen YSZ und CGO eine Zwischenschicht, in der diese beiden Verbindungen gemischt sind [17]. Diese Mischzone führt zu einem erhöhten ohmschen Widerstand und damit zu einer verringerten Leistungsdichte der Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht im Vergleich zu den Zellen, deren CGO-Schichten durch Elektronenstrahlverdampfen oder Sputtern abgeschieden wurden.

7.4 Zusammenfassung

In Festoxid-Brennstoffzellen mit einer LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode und einem YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Elektrolyten kommt es zur Bildung von ionisch isolierendem Strontiumzirkonat auf dem Elektrolyten. Zur Minimierung dieses Effekts wird eine CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barriere zwischen diesen beiden Schichten aufgebracht. Dennoch kann Sr entlang innerer Grenzflächen durch die CGO-Schicht diffundieren und mit dem Zr aus dem Elektrolyten SrZrO_3 an der CGO/YSZ-Grenzfläche bilden.

In diesem Kapitel wurde ein Modell entwickelt, das den Einfluss der Bildung von SrZrO_3 auf den Widerstand der Zelle abschätzt. Zunächst wurde ein geometrischer Zusammenhang zwischen der Widerstandzunahme und der von SrZrO_3 -bedeckten Querschnittfläche aufgestellt. Im zweiten Schritt wurde für die Bildung des SrZrO_3 und damit für die Zunahme des Zellwiderstandes eine Zeitskala eingeführt.

Die Zellgeometrie wurde entsprechend der in Kapitel 5 charakterisierten Zellen gewählt. Die Abhängigkeit von den Parametern wurde für die folgenden Wertebereiche charakterisiert: Temperatur: 600 - 800 °C, CGO- und YSZ-Schichtdicke: 1 - 12 µm, CGO-Korngröße: 0,1 - 10 µm. Die folgenden Zusammenhänge konnten abgeleitet werden:

- Eine Widerstandzunahme aufgrund einer SrZrO_3 -Bildung an der CGO/YSZ-Grenzfläche ist erst ab einer Querschnittbedeckung von rund 95 % vorhanden. Bei dieser Bedeckung ist der Widerstand etwa 10 % größer gegenüber dem Fall, wenn kein SrZrO_3 vorhanden ist. Ab dieser Widerstandserhöhung von 10 % nimmt der Widerstand extrem zu und führt nach kurzer Zeit zum Einbruch der Zelleistung. Der Grenzwert einer 95-prozentigen Querschnittbedeckung entspricht damit der maximal möglichen Betriebszeit einer derartigen SOFC.
- Mit den in Kapitel 6 bestimmten Diffusionskoeffizienten und unter der Annahme, dass der Sr-Konzentrationsunterschied in der CGO-Schicht $\Delta c_{\text{Sr,CGO}} 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ beträgt, und die Kinetik der SrZrO_3 -Bildung vernachlässigbar ist, gilt:
Bei 800 °C ist ein Betrieb für die geforderten 10 Jahre aufgrund der SrZrO_3 -Bildung nicht möglich. Bei 600 °C wird der Betrieb für 10 Jahre nicht durch eine SrZrO_3 -Bildung limitiert. Bei 700 °C beträgt die maximale Betriebszeit etwa 14 Jahre. Der Betrieb einer SOFC bei 700 °C ist daher für über 10 Jahre ohne eine beschleunigte Degradation durch die Bildung von SrZrO_3 möglich.
- Die maximale Betriebszeit der SOFC, limitiert durch eine SrZrO_3 -Bildung, verlängert sich mit abnehmender Temperatur, zunehmender CGO-Schichtdicke und zunehmender CGO-Korngröße.

Die Bildung von SrZrO_3 stellt einen Degradationsmechanismus der SOFC dar, der sich erst bei langen Betriebszeiten auswirkt. Sobald er allerdings bemerkbar ist, verursacht er eine extreme Widerstandzunahme und führt in kurzer Zeit zum Einbruch der Zelleistung.

8 Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde die im Forschungszentrum Jülicher hergestellte Festoxid-Brennstoffzelle mit einer LSCF($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode hinsichtlich Degradationsmechanismen charakterisiert, die im Betrieb von bis zu 10 Jahren auftreten können. Der Fokus lag dabei auf der Bildung von ionisch schlecht leitendem Strontiumzirkonat an der CGO/YSZ-Grenzfläche und der damit verbundenen Widerstandzunahme. Sr diffundiert von der Kathode durch die CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barrierschicht zum YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Elektrolyten und bildet dort SrZrO_3 . Das Strontiumzirkonat blockiert die Oxidionenleitung und führt so zu einem Anstieg des Zellwiderstandes.

Sr-Diffusion in CGO

Abbildung 8.1 zeigt die berechneten Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizienten in CGO. Es sind auch die Literaturwerte für den Korngrenz- und den Volumendiffusionskoeffizienten eingetragen. Die Aktivierungsenergie des Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizienten in CGO beträgt 1 eV, die des Volumendiffusionskoeffizienten 5 eV. Bei 1.000 °C liegt der Diffusionskoeffizient für Korngrenzdiffusion bei etwa 10^{-12} cm²/s (mit einer Korngrenzbreite δ von 1 nm) und ist etwa 7 Größenordnungen größer als der der Volumendiffusion. Bei 600 °C beträgt der Korngrenzdiffusionskoeffizient rund 10^{-14} cm²/s und ist etwa 15 Größenordnungen größer als der Volumendiffusionskoeffizient.

Damit ist bei Temperaturen unterhalb von 1.000 °C eine Volumendiffusion von Sr in CGO nicht mehr nachweisbar, die Diffusion verläuft einzig entlang der Korngrenzen. Bei einer SOFC-Betriebstemperatur von

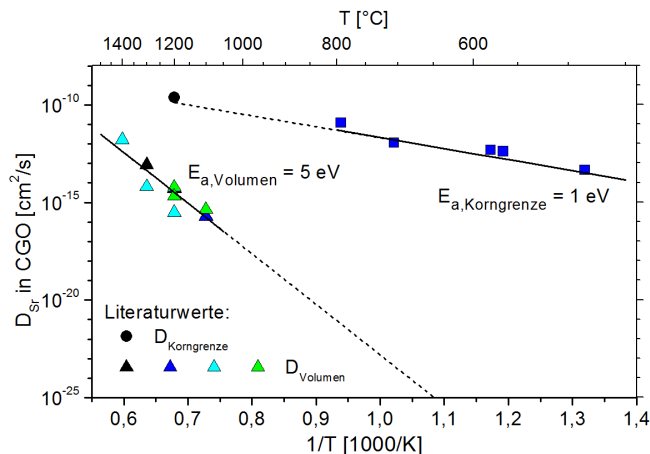


Abbildung 8.1: Sr-Diffusionskoeffizient in $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Berechnete Werte des Korngrenzdiffusionskoeffizienten sowie Literaturwerte des Korngrenz- und der des Volumendiffusionskoeffizienten. Die Korngrenzbreite δ wurde mit 1 nm abgeschätzt [137, 138], siehe Abschnitt 4.2. Die angepassten Aktivierungsenergien sind eingetragen. Literaturwerte für Korngrenzdiffusion sind aus [129] und die der Volumendiffusion aus [19, 85, 129, 130] entnommen.

700 °C beträgt die charakteristische Diffusionslänge der Korngrenzdiffusion in 1 h etwa 1 µm. Damit ist schon nach 1 h Betrieb der SOFC bei 700 °C Sr von der Kathode durch die CGO-Schicht zum Elektrolyten gelangt.

Für die Menge an Sr, die die CGO/YSZ-Grenzfläche erreicht, ist allerdings der Anteil der schnellen Diffusionspfaden in der CGO-Schicht entscheidend. Das heißt, je mehr Korngrenzen oder Poren in der CGO-Schicht vorhanden sind, desto mehr Sr erreicht die CGO/YSZ-Grenzfläche und steht damit für eine SrZrO₃-Bildung zur Verfügung. Um den Sr-Transport zu verringern, kann zum einen die SOFC-Betriebstemperatur verringert werden. Zum anderen verringert eine dicke CGO-Schicht, die möglichst dicht ist, und damit einen geringen Anteil an schnellen Diffusionspfaden aufweist, ebenfalls den Transport von Sr.

Für Korngrenzdiffusion von Kationen in Keramiken bei Temperaturen unterhalb von 1.000 °C sind kaum Daten publiziert [85, 128, 129, 158, 166, 186]. Von den in den angegebenen Publikationen charakterisierten Systemen zeigt die Sr-Diffusion in CGO den größten Korngrenzdiffusionskoeffizienten und die geringste Aktivierungsenergie. Diese Daten deuten darauf hin, dass in einer SOFC mit einer LSCF-Kathode und einer CGO-Barrierschicht im Vergleich zwischen La und Sr, Sr den größeren Korngrenzdiffusionskoeffizienten aufweist. Das bedeutet, dass Sr häufiger als La an der CGO/YSZ-Grenzfläche vorzufinden ist.

Widerstandzunahme durch Strontiumzirkonatbildung

Der Widerstand der SOFC nimmt mit der Bildung von SrZrO₃ auf der CGO/YSZ-Grenzfläche zu. Die Modellierung hat ergeben, dass die Zunahme des Widerstandes unterhalb einer Querschnittbedeckung der CGO/YSZ-Grenzfläche mit SrZrO₃ von 95 % kaum nachweisbar ist. Bei dieser Querschnittbedeckung ist der Widerstand des CGO/SrZrO₃/YSZ-Schichtverbundes 10 % größer im Vergleich zu dem Fall, wenn kein SrZrO₃ vorhanden ist. Ab diesem Punkt nimmt der Widerstand sehr schnell zu und die Zelleistung bricht nach relativ kurzer Zeit zusammen. Ab diesem Zeitpunkt ist ein weiterer Betrieb der Zelle nicht mehr sinnvoll. Daher wurde der Zeitpunkt, bei dem der Querschnitt zu 95 % mit SrZrO₃ bedeckt ist, als maximale Betriebszeit der SOFC identifiziert.

Dieser Schwellenwert der 95-prozentigen Querschnittbedeckung ist unabhängig von den geometrischen Parametern in den folgenden Wertebereichen: CGO-Schichtdicken von 1 - 10 µm, YSZ-Schichtdicken von 1 - 12 µm und CGO-Korngrößen von 0,1 - 10 µm, und für Temperaturen im Bereich von 600 - 800 °C. Das heißt, unabhängig davon, wie die Geometrie der SOFC ist (innerhalb der genannten Grenzen), ist die maximale Betriebszeit erst erreicht, wenn 95 % der CGO/YSZ-Grenzfläche mit SrZrO₃ bedeckt ist. Auf der anderen Seite bedeutet dies aber auch, dass kein Einfluss der SrZrO₃-Bildung auf den Zellwiderstand für einen langen Zeitraum vorhanden ist.

Die maximale Betriebszeit verlängert sich mit sinkender Temperatur, zunehmender CGO-Schichtdicke und CGO-Korngröße. Wird die Temperatur im Bereich von 600 - 800 °C um 50 °C verringert, verdoppelt sich die Zeit, bis der Widerstand um einen bestimmten Anteil zunimmt (verursacht durch einen geringeren Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizienten). Außerdem verlangsamen dicke CGO-Schichten und große CGO-Körner die Degradation aufgrund von SrZrO₃-Ausscheidungen.

Um die maximale Betriebszeit zu ermitteln, muss zum einen der Sr-Fluss durch die CGO-Schicht und zum anderen die Kinetik der SrZrO₃-Bildung an der CGO/YSZ-Grenzfläche abgeschätzt werden. Der Sr-Fluss hängt neben den geometrischen Parametern vom Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient und vom Sr-Konzentrationsunterschied in der CGO-Schicht ab.

Der Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient δD_{Korng} wurde in Kapitel 6 anhand von Modellproben bestimmt. Die CGO-Schichten der SOFC sind ähnlich zu denen der Modellproben präpariert, weisen allerdings eine andere Kristallinität als die Modellproben auf. Die Korngrenzbreite δ ist ein Maß für den Anteil der schnellen Diffusionspfade. Da diese Größe experimentell nicht zugänglich ist, wurde angenommen, dass die CGO-Schichten der SOFC dieselbe Korngrenzbreite δ wie die Modellproben aufweisen. Der Sr-Konzentrationsunterschied in der CGO-Schicht wurde anhand der Diffusionsmessungen in Kapitel 6 abgeschätzt. Die Kinetik der SrZrO₃-Bildung wurde im Modell vernachlässigt. Das heißt, es wurde angenommen, dass das

Sr an der CGO/YSZ-Grenzfläche instantan zu SrZrO_3 umgesetzt wird.

Unter diesen drei Annahmen wurden maximale Betriebszeiten ermittelt, die kürzer sind, als die Betriebszeiten, die in Experimenten schon nachgewiesen wurden. Für derartige SOFCs ist ein Betrieb bei 800 °C für 1,7 Jahre (15.144 h) und bei 700 °C von derzeit 7,3 Jahren (61.000 h im September 2014) ohne eine beschleunigte Degradation nachgewiesen [14]. Daher müssen die Annahmen abgeändert werden. Wird die SrZrO_3 -Bildungskinetik weiterhin als vernachlässigbar angesehen, muss das Produkt aus der Korn-grenzbreite δ , dem Sr-Korngrenzdiffrusionskoeffizienten D_{Korng} und dem Sr-Konzentrationsunterschied in der CGO-Schicht $\Delta c_{\text{Sr,CGO}}$ einen Faktor von mindestens 5 geringer sein als zuvor angenommen, damit die nachgewiesenen Betriebszeiten reproduziert werden können. Dieser Faktor liegt durchaus im Bereich der Unsicherheit des Produkts der drei Größen.

Die Abschätzung der SrZrO_3 -Bildungskinetik ist mit den gegebenen Literaturwerten schwierig. Es sind kaum Daten vorhanden, die eine vergleichbare Festkörperreaktion beschreiben. Die Literaturdaten in [195–197] für die Kalzinierung verschiedener Erdalkalimetallkarbonate mit Zirkoniumdioxid unter Bildung des entsprechenden Erdalkalimetallzirkonats sind schwer auf den vorliegenden Fall übertragbar. Hier wurden Pulver mit einer Partikelgröße zwischen 80 nm - 15 µm verwendet. Die Extrapolation der Daten für Temperaturen von 800 und 700 °C ergibt, dass 50 % der Edukte nach 0,5 - 4 Jahren, beziehungsweise nach 10 - 100 Jahren in das entsprechende Produkt umgewandelt werden. Der vollständige Umsatz dauert dementsprechend länger, wobei der zeitliche Umsatz in dieser späten Phase allerdings wesentlich langsamer als linear verläuft.

Die große Spannweite dieser Literaturwerte und die Unsicherheit durch die Extrapolation zu den geringen Temperaturen erschweren die Übertragung dieser Literaturdaten auf den vorliegenden Fall. Bei den in dieser Literatur verwendeten großen Partikeln wird die Diffusion der Kationen wiederum eine große Rolle spielen. Dadurch entsprechen diese Literaturdaten auch wiederum einer Kopplung aus Diffusion und eigentlicher Bildungskinetik.

Wird trotz der genannten Unsicherheiten die SrZrO_3 -Bildungskinetik vernachlässigt, der Korngrenzdiffrusionskoeffizient δD_{Korng} gemäß der Werte aus Kapitel 6 abgeschätzt und für den Sr-Konzentrationsunterschied in der CGO-Schicht $\Delta c_{\text{Sr,CGO}}$ ein Wert von 10^{-6} mol/cm^3 angenommen, so beträgt die maximale Laufzeit bei 800 °C 4 Jahre, bei 700 °C 14 Jahre und bei 600 °C 30 Jahre. Wie in der Einleitung (Seite 2) beschrieben, ist für die stationäre Anwendung ein Betrieb eines SOFC-Systems von mindestens 10 Jahren gefordert. Bei 800 °C können die geforderten 10 Jahre Betriebszeit aufgrund der SrZrO_3 -Bildung damit nicht für derartige Zellgeometrien umgesetzt werden. Bei 700 °C ist eine Betriebszeit von 10 Jahren nicht durch eine SrZrO_3 -Bildung limitiert und daher prinzipiell möglich. Bei 600 °C hat die SrZrO_3 -Bildung in 10 Betriebsjahren unter diesen Bedingungen keinen Einfluss auf die Zelleistung.

Elektrochemische Degradation der SOFC

In der elektrochemischen Charakterisierung der SOFCs in Alterungsexperimenten von bis zu 1.600 h wurden drei Zelltypen charakterisiert, die sich in der Präparation der CGO-Schicht unterscheiden. Zwei Zelltypen weisen eine dichte CGO-Schicht auf, die durch Magnetronputtern und Elektronenstrahlverdampfen abgeschieden wurde. Die CGO-Schicht des dritten Zelltyps ist porös und wurde über Siebdruck aufgebracht. Die elektrochemischen Messungen zeigten starke Schwankungen von etwa 40 % untereinander und erreichten nur maximal 70 % der Literaturwerte. Die offene Zellspannung war allerdings für alle Zellen vergleichbar und betrug rund 1,08 V (900 °C, $p(\text{O}_2) = 1$, $p(\text{H}_2) = 0,97$). Diese Schwankungen und die generell schlechtere Leistung könnten auf eine unzureichende elektronische Kontaktierung der Proben zurückzuführen sein. Außerdem könnten Inhomogenitäten der relativ kleinen Kathodenflächen von $0,5 \text{ cm}^2$ zu Ungenauigkeiten in der Berechnung der aktiven Fläche führen und damit eine Abweichung zu flächenbezogenen Literaturwerten hervorrufen.

Daher können die absoluten Größen (Leistung, Stromstärke, Widerstand) nicht als Vergleichswerte herangezogen werden. Vielmehr können nur die relativen Änderungen verglichen werden. Der mittels

Impedanzspektroskopie bestimmte ohmsche Widerstand unterliegt ebenfalls den genannten Unsicherheiten. Der Polarisationswiderstand ist allerdings nicht fehlerbehaftet und kann direkt verglichen werden.

Ersatzschaltbild und Polarisationswiderstand

Mittels Impedanzspektroskopie wurde durch Variation der Partialdrücke und der Temperatur ein Ersatzschaltbild aus vier Prozessen aufgestellt. Dieses Ersatzschaltbild beschreibt die drei Probenotypen gleichermaßen. Es konnten drei Prozesse identifiziert werden, die eine starke Variation mit dem Sauerstoffpartialdruck aufweisen, und daher einem Kathodenprozess zugeschrieben werden. Diese entsprechen der Sauerstoffreduktion (Prozess Z_{1K}) und der Mischleitung von Oxidionen und Elektronen im Kathodenmaterial LSCF (Prozess Z_{2K}). Für Sauerstoffpartialdrücke kleiner 10 % wird die Kinetik darüber hinaus durch die Sauerstoffdiffusion in der Kathode beeinflusst (Prozess Z_{3K}). Ein Prozess konnte der Wasserstoffdiffusion in der Anode zugeordnet werden (Prozess Z_{2A}).

Für die Zellen mit einer siebgedruckten CGO-Schicht (wie in der vorliegenden Arbeit) konnten Leonide *et al.* [116, 117, 122] und Endler-Schuck *et al.* [118–120] bis zu fünf Prozesse identifizieren. Dabei wurden drei Prozesse der Anode und zwei Prozesse der Kathode zugeordnet. Diese drei Anodenprozesse konnten in der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt werden. Das könnte daran liegen, dass Leonide *et al.* überwiegend hohe Wasserdampfpartialdrücke von 65 % (vorliegende Arbeit 3 %) verwendeten und außerdem Zellen mit einer dreimal so dicken Anode im Vergleich zu den Zellen der vorliegenden Arbeit charakterisierten. Bei gleichen Bedingungen ist der Polarisationswiderstand bei Leonide *et al.* vergleichbar mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

Zu Anfang des Zellbetriebs lag der Polarisationswiderstand der Proben in der vorliegenden Arbeit bei 0,07 - 0,15 Ωcm^2 (900 °C, $p(\text{H}_2) = 0,97$, $p(\text{O}_2) = 1/0,21$, 0,9 V). Der Kathodenprozess Z_{1K} entsprach etwa 35 % des Polarisationswiderstandes. Der Prozess Z_2 , der sich aus dem Kathodenprozess Z_{2K} und dem Anodenprozess Z_{2A} zusammensetzt, betrug etwa 65 %. Damit macht die Kathode am Anfang des Zellbetriebs mindestens 35 % des Polarisationswiderstandes aus.

Diese Anteile am Polarisationswiderstand werden von Leonide *et al.* [116, 117, 122] und Endler-Schuck *et al.* [118–120] nicht bestätigt. Bei Endler-Schuck *et al.* beträgt der Anteil der Kathode bei 900 °C nur 10 %. Dies kann allerdings wiederum an der dreimal dickeren Anode und an den anderen Betriebsbedingungen liegen.

Es konnte nachgewiesen werden, dass eine Verringerung des Partialdrucks die Impedanz des jeweiligen Prozesses erhöht (bei gleichbleibender Spannung). Dieser Einfluss des Partialdrucks sinkt allerdings mit abnehmender Temperatur. Dies wird durch die geringere Stromstärke bei einer geringeren Temperatur bei gleicher Spannung verursacht, wodurch die Umsatzrate geringer ist und erst bei geringen Partialdrücken Diffusionsüberspannungen auftreten. Im Umkehrschluss bedeutet dies aber auch, dass bei niedrigeren Temperaturen der Betrieb bei einem geringeren Partialdruck ohne Leistungseinbußen möglich ist. So ist zum Beispiel bei 700 °C die Leistung vergleichbar bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 und 0,25, bei 900 °C unterscheidet sich die Stromstärke aber um etwa 20 % (siehe Seite 56).

Neben dem Polarisationswiderstand zeigt auch der ohmsche Widerstand eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (siehe Seite 54). Dies könnte auf eine Veränderung des Kathodenmaterials LSCF hinweisen, in dem Sauerstoff ausgebaut wird und sich dadurch die Leitfähigkeit verschlechtert.

Degradation

Die Zellen wurden unter verschiedenen nicht konstanten Bedingungen bis zu 1.600 h betrieben. Überwiegend betrug die Temperatur 900 °C, die Strombelastung 0,1 - 1,6 A/cm², der Sauerstoffpartialdruck 0,21 - 1 und der Wasserstoffpartialdruck 0,97 (Rest Wasserdampf). Bei allen Proben erhöhte sich die Stromstärke in den ersten 100 Betriebsstunden. In dieser Phase sintert die Anode noch etwas, wodurch sich die Leistung verbessert [182, 183].

Die Zelle mit gesputterter CGO-Schicht (S-1) und die Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht (SD-1) zeigten beide einen Spannungsrückgang von 5 %/1.000 h (bei 900 °C, 0,5 A/cm²). Die Zelle mit elektronenstrahl-

verdampfter CGO-Schicht (EB-1) zeigt einen stärkeren Spannungsrückgang von 12 %/1.000 h. Zelle EB-1 wurde im Vergleich zu den anderen beiden Zellen im Mittel bei höheren Stromdichten und teilweise bei geringeren Partialdrücken betrieben (siehe Seite 128). Anhand dieser Ergebnisse kann darauf geschlossen werden, dass eine höhere Stromdichte und ein geringerer Sauerstoff- oder Wasserstoffpartialdruck zu einer stärkeren Degradation führen.

Für die Zellen mit gesputterter CGO-Schicht haben Tietz *et al.* einen Spannungsrückgang von 1 %/1.000 h bei einem konstanten Zellbetrieb mit 0,5 A/cm² bei 750 °C festgestellt [17]. Für denselben Zellentyp haben Jordan *et al.* einen Spannungsrückgang von 5 %/1.000 h bei ebenfalls konstanten Bedingungen 0,8 A/cm² bei 700 °C festgestellt [25]. Für die Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht haben Mai *et al.* einen Spannungsrückgang von 1 %/1.000 h bei einem konstanten Betrieb bei 0,6 A/cm² und 800 °C, festgestellt [82] (alle drei bei $p(\text{O}_2) = 0,21$ und $p(\text{H}_2) = 0,97$). Unter der Beachtung, dass diese Spannungsänderungen bei 0,5 - 0,8 A/cm², sowie 700 - 800 °C gegeben sind, ist die in dieser Arbeit bestimmte Spannungsänderung von 5 %/1.000 h bei 0,5 A/cm² und 900 °C der Zellen mit gesputterter sowie elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht vergleichbar mit denen von Tietz, Jordan und Mai.

Obwohl die Spannungsänderung der Zellen mit gesputterter (S-1) und elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht (EB-1) in der vorliegenden Arbeit unterschiedlich ist (5 %/1.000 h, 12 %/1.000 h), sind die Änderungen der einzelnen Widerstände vergleichbar. Der ohmsche Widerstand und der Polarisationswiderstand nahmen jeweils um denselben Anteil von 60 %/1.000 h zu. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Änderungen der Polarisationswiderstände von Prozess Z_{1K} und Z_2 festzustellen. Prozess Z_{1K} nimmt jeweils viermal so stark wie Prozess Z_2 zu (S-1: Z_{1K} 100 %/1.000 h, Z_2 25 %/1.000 h; EB-1: Z_{1K} 140 %/1.000 h, Z_2 30 %/1.000 h). Demnach wird die Degradation des Polarisationswiderstandes bei den Zellen mit gesputterter und elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht durch die Verschlechterung der Sauerstoffreduktion in der Kathode dominiert.

Endler-Schuck *et al.* haben einen anderen Verlauf der Widerstände festgestellt [118–120]. Für Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht wurde bei 900 °C für den ohmschen Widerstand eine Zunahme von 17 %/1.000 h festgestellt ($p(\text{O}_2) = 0,21$, Anodengas $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0,5/0,5$, offene Zellspannung). Der Polarisationswiderstand blieb für die Betriebszeit von 1.500 h konstant. Bei Endler-Schuck *et al.* wurden die Zellen ohne Dauerstrombelastung gealtert. Daher kann abgeleitet werden, dass die in der vorliegenden Arbeit teilweise starke Strombelastung für die Unterschiede zwischen den Ergebnissen verantwortlich ist. Ist dies der Fall, so wird vor allem die Änderungen des Polarisationswiderstands durch eine Strombelastung erhöht.

SrZrO₃-Bildung

In der vorliegenden Arbeit wurde keine chemische Nachcharakterisierung der betriebenen Zellen vorgenommen. Optisch war eine Veränderung der Kathodenoberfläche festzustellen, die auf eine Fremdphasenbildung hindeuten kann. In REM-Aufnahmen der Querschnitte der gealterten Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht waren keine Veränderungen erkennbar, die auf eine SrZrO₃-Bildung schließen lassen. Die Absolutwerte der ohmschen Widerstände konnten nicht reproduzierbar bestimmt werden. Daher ist auch keine Aussage bezüglich eines Einflusses einer SrZrO₃-Bildung auf den Zellwiderstand anhand der elektrochemischen Ergebnisse möglich.

Becker *et al.* weisen für die Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht eine größere Zunahme des ohmschen Widerstandes nach, als für die Zelle mit gesputterter CGO-Schicht [82, 121]. Es wird behauptet, dass dies durch eine fortwährende Bildung von SrZrO₃ in den Zellen mit siebgedruckter CGO-Schicht verursacht wird. Diese These wird allerdings nicht durch eine chemische oder mikroskopische Nachuntersuchung überprüft. Allerdings wurden nach dem Betrieb Co-Fe-Spinelle in der Kathode nachgewiesen.

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die im Forschungszentrum Jülich hergestellten Festoxid-Brennstoffzellen mit einer LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) Kathode im Hinblick auf ihr Degradationsverhalten charakterisiert. Der Fokus lag dabei auf der Bildung von ionisch schlecht leitenden Strontiumzirkonat auf dem Elektrolyten und der damit verbundenen Widerstandszunahme. Die Bildung von SrZrO_3 wird durch die Einführung einer CGO ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) Barrierschicht zwischen der LSCF-Kathode und dem YSZ ($\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$) Elektrolyten minimiert. Dennoch kann Sr entlang der Korngrenzen durch die CGO-Schicht zum Elektrolyten diffundieren und dort SrZrO_3 bilden.

In Diffusionsexperimenten an Modellproben, bestehend aus CGO-Schichten mit verschiedenen Korngrößen und damit verschiedenen Anteilen an Korngrenzen, wurde der Korngrenzdiffusionskoeffizient von Sr in CGO für Temperaturen von 500 - 800 °C bestimmt. Es wurde ein Modell aufgestellt, mit der eine Widerstandserhöhung durch die Bildung von SrZrO_3 auf dem Elektrolyten abgeschätzt wird. Des Weiteren wurden die im Forschungszentrum Jülich hergestellten SOFCs für eine Betriebszeit von 1.600 h elektrochemisch charakterisiert.

Sr-Diffusion in CGO-Schichten

Bezüglich der Sr-Diffusion in CGO wurden folgende Zusammenhänge abgeleitet:

- Die Aktivierungsenergie für die Korngrenzdiffusion von Sr in CGO beträgt 1 eV, die der Volumendiffusion 5 eV.
- Der Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient in CGO beträgt bei 1.000 °C rund 10^{-12} cm²/s (mit einer Korngrenzbreite δ von 1 nm) und ist 7 Größenordnungen größer als der Volumendiffusionskoeffizient, bei 600 °C beträgt er rund 10^{-14} cm²/s und ist 15 Größenordnungen größer.
- Für Temperaturen unterhalb von 1.000 °C findet keine nachweisbare Diffusion von Sr im CGO-Volumen statt.
- Damit ist für Temperaturen unterhalb von 1.000 °C der Anteil der Korngrenzen im CGO maßgeblich entscheidend für die Menge an Sr, die durch eine CGO-Schicht diffundiert.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Kationenkorngrenzdiffusionskoeffizienten in Keramiken für Temperaturen unterhalb von 800 °C ermittelt. Der Korngrenzdiffusionskoeffizient von Sr in CGO ist im Vergleich zu anderen Kationen am größten und weist zudem die geringste Aktivierungsenergie auf [85, 128, 129, 158, 166, 186]. Für den Betrieb der SOFC kann daher abgeleitet werden, dass von der LSCF-Kathode Sr schneller als La durch die CGO-Schicht diffundiert. Damit ist für die SOFC SrZrO_3 die am häufigsten vorliegende Fremdphase an der Grenzfläche eines YSZ-Elektrolyten und einer dichten CGO-Schicht.

Widerstandzunahme durch Strontiumzirkonatbildung

Für die Widerstandzunahme der SOFC aufgrund einer SrZrO_3 -Bildung auf dem Elektrolyten wurden mittels Modellierung folgende Eigenschaften festgestellt:

- Eine Widerstandzunahme aufgrund einer SrZrO_3 -Bildung an der CGO/YSZ-Grenzfläche ist erst ab einer Querschnittbedeckung mit SrZrO_3 von rund 95 % vorhanden. Bei dieser Bedeckung beträgt die Widerstandzunahme etwa 10 %. Ab diesem Zeitpunkt nimmt der Widerstand sehr schnell zu und führt nach kurzer Zeit zu einem Einbruch der Zelleistung.
- Mit den in Kapitel 6 bestimmten Diffusionskoeffizienten und unter der Annahme, dass der Sr-Konzentrationsunterschied in der CGO-Schicht $\Delta c_{\text{Sr,CGO}} 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ beträgt, und die Kinetik der SrZrO_3 -Bildung vernachlässigbar ist, gilt:
Bei 800 °C ist ein Betrieb für die geforderten 10 Jahre aufgrund der SrZrO_3 -Bildung nicht möglich. Bei 600 °C wird der Betrieb für 10 Jahre nicht durch eine SrZrO_3 -Bildung limitiert. Bei 700 °C beträgt die maximale Betriebszeit etwa 14 Jahre. Der Betrieb einer SOFC bei 700 °C ist daher für über 10 Jahre ohne eine beschleunigte Degradation durch die Bildung von SrZrO_3 möglich.
- Die maximale Betriebszeit aufgrund einer SrZrO_3 -Bildung kann durch eine Verringerung der Temperatur, sowie einer Vergrößerung der CGO-Schichtdicke und der CGO-Korngröße verlängert werden.
- Bei Temperaturen von 800 - 600 °C verdoppelt sich die maximale SOFC-Betriebszeit aufgrund von SrZrO_3 -Ausscheidungen, wenn die Temperatur um 50 °C verringert wird.

Die Bildung von SrZrO_3 stellt einen Degradationsmechanismus der SOFC dar, der erst bei langen Betriebszeiten nachweisbar ist. Sobald er allerdings bemerkbar ist, verursacht er eine extreme Widerstandzunahme und führt in kurzer Zeit zum Versagen der Zelle.

Elektrochemische Degradation

Es wurden drei Zelltypen, deren CGO-Schicht durch Magnetronspütern, Elektronenstrahlverdampfen und Siebdruck aufgebracht wurde, elektrochemisch charakterisiert. Es wurden folgende Beziehungen identifiziert:

- Das elektrochemische Verhalten der drei Zelltypen kann durch ein Ersatzschaltbild bestehend aus vier Prozessen beschrieben werden. Dabei werden drei Prozesse der Kathode und einer der Anode zugeschrieben. Die Kathode macht mindestens 35 % des Polarisationswiderstandes aus.
- Für die Zellen mit dichten CGO-Schichten nimmt der ohmsche Widerstand sowie der Polarisationswiderstand zu gleichen Anteilen zu.
- Die Zunahme des Polarisationswiderstandes wird von der Degradation der Kathode dominiert.
- Der Betrieb bei geringen Stromdichten sowie hohen Partialdrücken von Sauerstoff auf der Kathode und Wasserstoff auf der Anode verringert die Degradation.

Fazit

Die Resultate der vorliegenden Arbeit verdeutlichen die Notwendigkeit sowohl von Langzeitexperimenten unter realen Bedingungen als auch von Modellexperimenten. Im Hinblick auf Degradationsphänomene, die sich erst nach langen Zeiten auf die Betriebseigenschaften auswirken, sind Modellexperimente unumgänglich. Hier können einzelne Effekte separiert und in kürzeren Zeiten charakterisiert werden. Mit entsprechenden Modellen können dann die Eigenschaften für längere Betriebszeiten vorhergesagt werden. Dennoch sind Studien unter realen Bedingungen notwendig um die erforderlichen Parameter zu ermitteln, die anderweitig eventuell schwer abschätzbar sind.

Um den Titel der vorliegenden Arbeit aufzugreifen, ist die Sr-Diffusion in der CGO-Schicht und die dadurch verursachte Strontiumzirkonatbildung an der CGO/YSZ-Grenzfläche ein Degradationsmechanismus der SOFC, der derzeit nicht verhindert werden kann. Es sind keine alternativen Kathoden- oder Elektrolytwerkstoffe bekannt, die vergleichbare Eigenschaften wie das zurzeit verwendete LSCF und YSZ aufweisen und zudem stabiler gegenüber Fremdphasenbildung sind. Die Sr-Diffusion durch die CGO-Schicht und damit auch die SrZrO_3 -Bildung kann allerdings durch die Präparation der Zelle sowie durch eine Verringerung der Betriebstemperatur minimiert werden. So verlängert eine dickere CGO-Schicht mit größeren CGO-Körnern die maximale SOFC-Betriebszeit direkt linear.

Bei Zellgeometrien, wie sie derzeit verwendet werden, kann leider nur mit einer gewissen Unsicherheit vorhergesagt werden, dass ein Betrieb bei 800 °C wahrscheinlich aufgrund der SrZrO_3 -Bildung nicht für 10 Jahre möglich sein wird. Aufgrund der wesentlich langsameren Sr-Diffusion wird die SrZrO_3 -Bildung bei 600 °C den SOFC-Betrieb in 10 Jahren nicht beeinflussen. Bei 700 °C wird ein Betrieb für 10 Jahre wahrscheinlich ebenfalls ohne einen Einfluss von SrZrO_3 möglich sein.

Anhang

A Herleitung Widerstand eines Punktkontakts

Zwei leitende Bereiche seien durch eine Barriere unterbrochen, die nur an einem schmalen Bereich für den Strom durchlässig ist. Diese enge Durchlassstelle kann als Punktkontakt angesehen werden. Dieser entspricht einer punktförmigen Stromquelle (Stromsenke), von der sich die Strombahnen radialsymmetrisch ausdehnen (auf die die Strombahnen radialsymmetrisch zulaufen). Die Äquipotentialflächen sind konzentrische Halbkugeln. Abbildung A.1 zeigt einen Punktkontakt der Breite b . Im Folgenden wird der Widerstand solch eines Punktkontaktes hergeleitet.

Dicke Leiterschicht

Der Widerstand ist allgemein durch die Leitfähigkeit σ sowie die Leiterlänge l und den Leiterquerschnitt A gegeben:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A} \quad (\text{A.1})$$

In differentieller Form mit variabler Leiterlänge gilt:

$$dR = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{dl}{A} \quad (\text{A.2})$$

Im Falle des Punktkontaktes wird der Widerstand zwischen dem Zentrum einer Kugel und der Oberfläche einer Halbkugel berechnet. Der differentielle Widerstand dR einer infinitesimal dünnen Halbkugelschale der Dicke dx , mit der Oberfläche $2\pi x^2$, im Abstand x vom Mittelpunkt ist gegeben durch:

$$dR = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{dx}{2\pi x^2} \quad (\text{A.3})$$

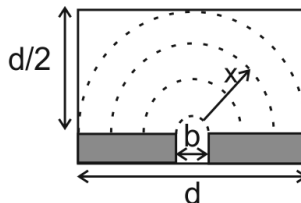


Abbildung A.1: Punktkontakt; die Breite der stromführenden Lücke sei b ; die Punktkontakte haben einen Abstand d ; die gestrichelten Linien sind die konzentrischen Äquipotentialflächen.

Die Punktkontakte seien entlang einer Grenzschicht im Abstand d verteilt. Die Halbkugeln der Äquipotentialflächen berühren sich dann ab einem Radius $x = d/2$. Der Gesamtwiderstand eines solchen Punktkontaktes ergibt sich durch die Integration in den Grenzen $b/2$ bis $d/2$:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{d} \right) \quad (\text{A.4})$$

Insgesamt seien über die Grenzfläche N Punktkontakte verteilt. Dann ist der Gesamtwiderstand eine Parallelschaltung dieser N Punktkontakte.

$$\frac{1}{R_{ges}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R} + \dots + \frac{1}{R} \quad (\text{A.5})$$

Der Gesamtwiderstand einer Parallelschaltung von N Punktkontakten mit einer Breite b und einem Abstand d ist damit gegeben durch:

$$R_{ges} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{1}{N\pi} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{d} \right) \quad (\text{A.6})$$

Dünne Leiterschicht

Ist die Leiterdicke geringer als der halbe Abstand der Punktkontakte $d/2$, so muss bei der Integration von Gleichung (A.3) die obere Integrationsgrenze verringert werden. Für die in Kapitel 4.3 behandelte Anwendung ist dies der Fall, wenn der Parameter $K_i > 1$ ist.

$$K_{CGO} = \frac{d}{2(l_{CGO} - l_{SrZrO_3})} \quad K_{YSZ} = \frac{d}{2l_{YSZ}} \quad (\text{A.7})$$

Für die CGO-Schicht ist die obere Integrationsgrenze dann $l_{CGO} - l_{SrZrO_3}$, für die YSZ-Schicht l_{YSZ} . Die Integration liefert dann:

$$R_{CGO} = \frac{1}{\sigma_{CGO}} \cdot \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2}{b} - \frac{1}{l_{CGO} - l_{SrZrO_3}} \right) \quad R_{YSZ} = \frac{1}{\sigma_{YSZ}} \cdot \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2}{b} - \frac{1}{l_{YSZ}} \right) \quad (\text{A.8})$$

Dies lässt sich durch den Parameter K_i ausdrücken:

$$R_{CGO} = \frac{1}{\sigma_{CGO}} \cdot \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{b} - \frac{K_{CGO}}{d} \right) \quad R_{YSZ} = \frac{1}{\sigma_{YSZ}} \cdot \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{b} - \frac{K_{YSZ}}{d} \right) \quad (\text{A.9})$$

Der Gesamtwiderstand ist auch hier wieder eine Parallelschaltung von N Punktkontakten:

$$R_{CGO} = \frac{1}{\sigma_{CGO}} \cdot \frac{1}{N\pi} \left(\frac{1}{b} - \frac{K_{CGO}}{d} \right) \quad R_{YSZ} = \frac{1}{\sigma_{YSZ}} \cdot \frac{1}{N\pi} \left(\frac{1}{b} - \frac{K_{YSZ}}{d} \right) \quad (\text{A.10})$$

B Referenzmessung zur Impedanzspektroskopie

In den Impedanzspektren der charakterisierten SOFCs ist ab einer Frequenz von 10 kHz ein Einfluss der Kabel, beziehungsweise des Probenhalters vorhanden. Daher wurden die Messdaten um Referenzdaten korrigiert.

Die Referenzmessung wurde mit kurzgeschlossenen Elektroden bei 900 °C vorgenommen. Dazu wurden die Pt-Netze (ohne eine dazwischenliegende Probe) aufeinander gedrückt. Die Messdaten wurden um diese Referenzmessung korrigiert. Das heißt, der Imaginärteil und der Realteil der Impedanz der Referenzmessung wurde jeweils bei der entsprechenden Frequenz von den Messdaten subtrahiert.

Abbildung B.1 zeigt eine SOFC-Messung, die Referenzdaten und die korrigierten Messdaten in verschiedenen Darstellungen. Ab etwa 10 kHz ist der Einfluss der Peripherie erkennbar. Ab circa $6 \cdot 10^5$ Hz sind die Messdaten mit der Referenz identisch (siehe Abb. B.1b) und c)). Das heißt hier beschreiben die Messdaten keine Eigenschaften der zu charakterisierenden Probe, sondern nur die Peripherie. Die korrigierten Daten haben nicht nur einen kleineren Vorwiderstand (Abb. B.1d)), sondern der Verlauf ist vor allem bei Frequenzen oberhalb von 100 Hz verändert (Abb. B.1e)). So erscheinen Prozesse, deren Scheitelpunktsfrequenz in diesem Bereich liegen, deutlicher.

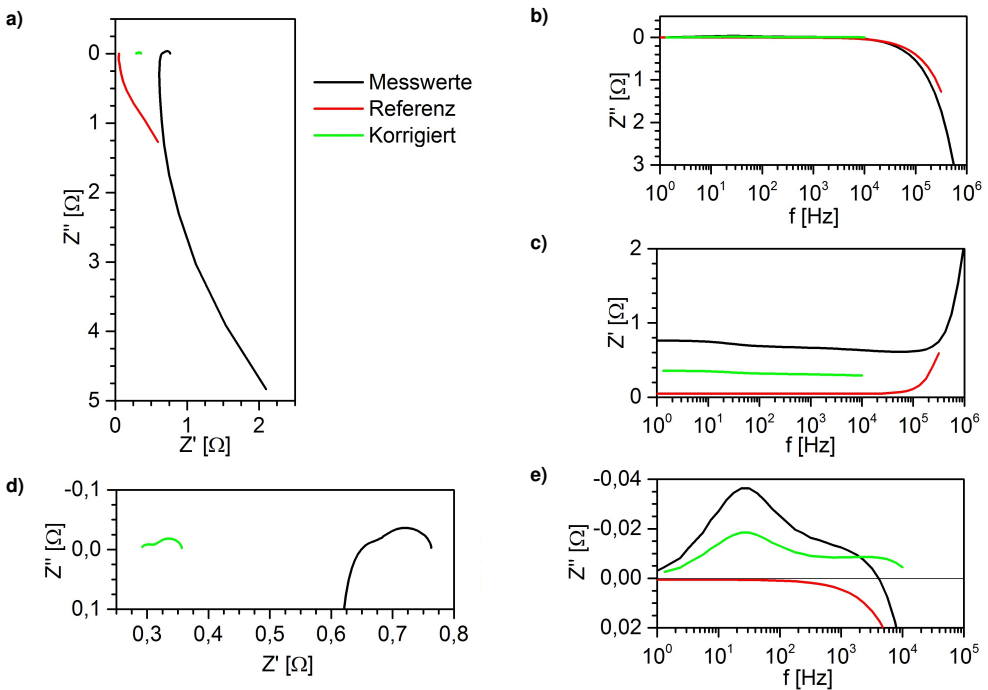


Abbildung B.1: Referenzmessung der Impedanzspektroskopie; Gezeigt sind Daten der Referenzmessung, einer SOFC (Probe EB-1, 900 °C, $p(\text{O}_2) = 0,21$, $p(\text{H}_2) = 0,97$, 0,7 V) und die korrigierten Daten dieser Messung.

C Datenüberwachung SOFC-Betrieb

Im Folgenden sind die Daten der Langzeitmessung der SOFCs mit verschiedenen präparierten CGO-Schichten aufgeführt. Während der Betriebszeit von bis zu 1.600 h wurde fortwährend die Temperatur, die eingestellten Flussströme von Kathoden- und Anodengas (Luft, O₂, H₂, N₂), die Spannung sowie die Stromdichte aufgenommen. Aus den Gasflüssen wurde der Partialdruck von Sauerstoff auf der Kathode und von Wasserstoff auf der Anode berechnet.

C.1 Gesputterte CGO-Schicht, Zelle S-1

Die Zelle S-1 mit gesputterter CGO-Schicht wurde für 700 h betrieben. Während des gesamten Betriebs betrug die Temperatur 900 °C, die Stromdichte 0,1 A/cm², der Sauerstoffpartialdruck auf der Kathode 1 und der Wasserstoffpartialdruck auf der Anode 0,97. Abbildung C.1 zeigt den Verlauf der Spannung.

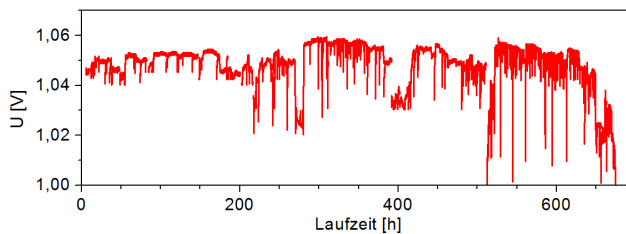


Abbildung C.1: Datenüberwachung Zelle S-1 mit gesputterter CGO-Schicht.

C.2 Elektronenstrahlverdampfte CGO-Schicht, Zelle EB-1

- 316 h: Runter- und Hochfahren wegen Laborumbau
- 336 h: Runter- und Hochfahren wegen schlechter Kontaktierung
- 600 h: kurzer H_2 -Ausfall; Runter- und Hochfahren

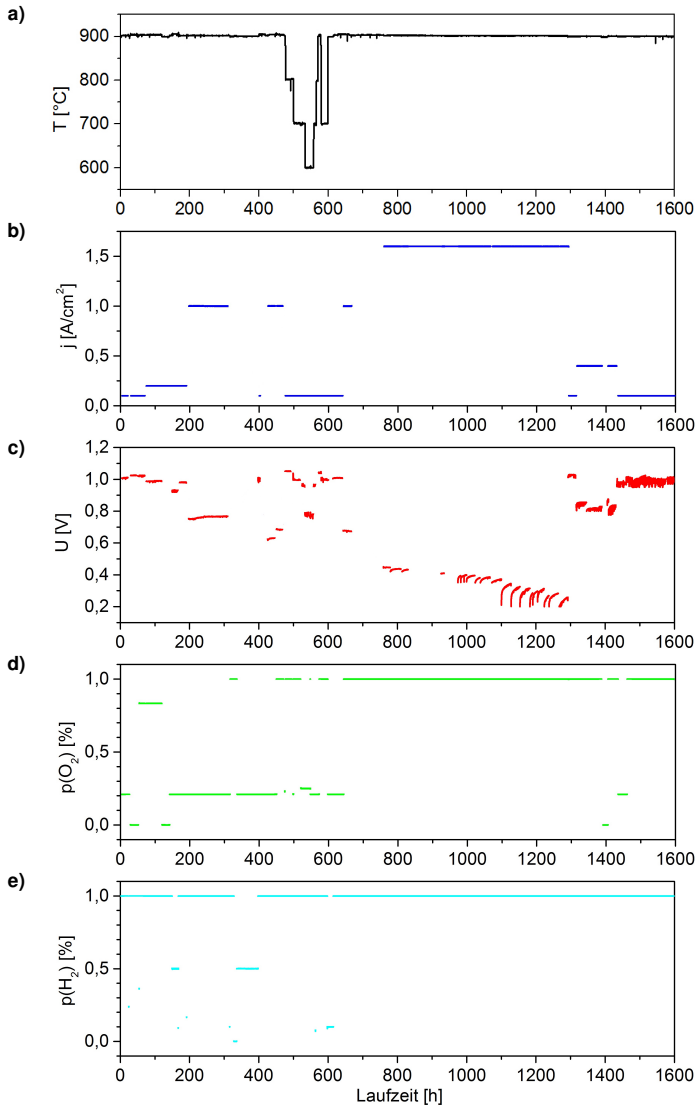


Abbildung C.2: Datenüberwachung Zelle EB-1 mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht.

C.3 Siebgedruckte CGO-Schicht, Zelle SD-1

- 119 h: Runter- und Hochfahren wegen schlechter Kontaktierung

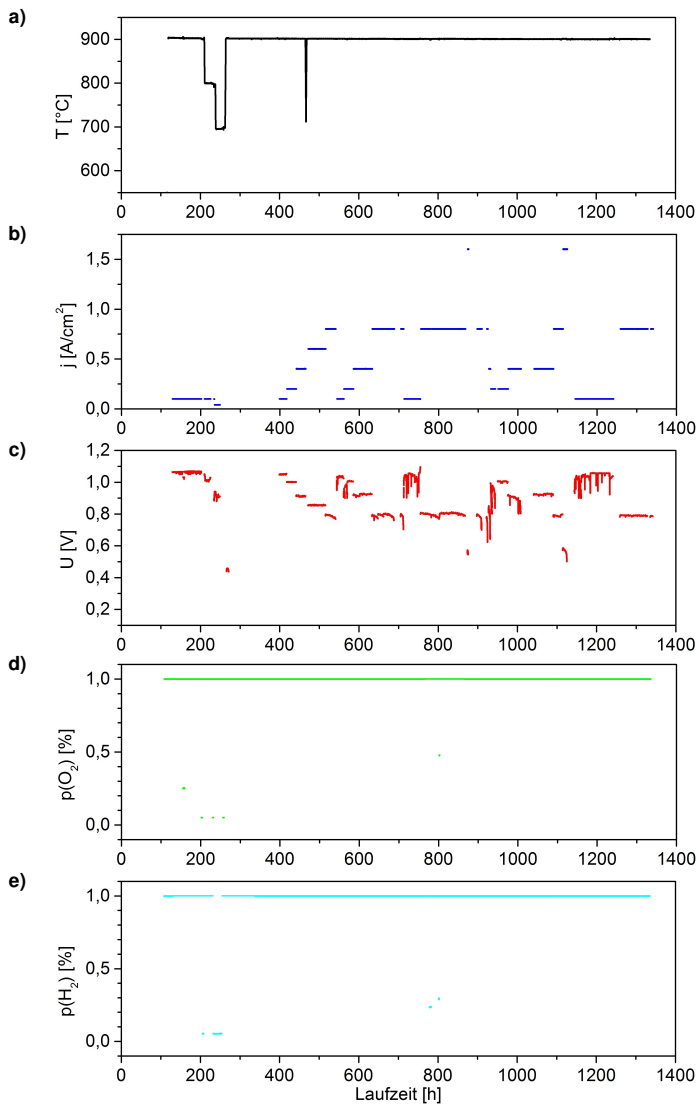


Abbildung C.3: Datenüberwachung Zelle SD-1 mit siebgedruckter CGO-Schicht.

D Kennwerte der SOFC-Degradation

D.1 Gesputterte CGO-Schicht, Zelle S-1

Tabelle D.1: Veränderung der Kennwerte der Zelle S-1 mit gesputterter CGO-Schicht

Größe	Einheit	Zeitpunkt [h]		Wert		Veränderung in 1.000 h
		t_0	t_{Ende}	W_0	W_{Ende}	
U	[V]	110	618	0,908	0,887	- 5 %
ASR aus U-I	$[\Omega \text{ cm}^2]$	110	618	0,248	0,326	60 %
ASR aus EIS	$[\Omega \text{ cm}^2]$	312	581	0,257	0,297	60 %
R_0	$[\Omega \text{ cm}^2]$	312	581	0,204	0,236	60 %
R_{Pol}	$[\Omega \text{ cm}^2]$	312	581	0,053	0,061	55 %
Z_2	$[\Omega \text{ cm}^2]$	312	581	0,031	0,033	25 %
Z_{1K}	$[\Omega \text{ cm}^2]$	312	581	0,022	0,028	100 %

D.2 Elektronenstrahlverdampfte CGO-Schicht, Zelle EB-1

Tabelle D.2: Veränderung der Kennwerte der Zelle EB-1 mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht bei $p(\text{O}_2) = 0,21$

Größe	Einheit	Zeitpunkt [h]		Wert		Veränderung in 1.000 h
		t_0	t_{Ende}	W_0	W_{Ende}	
U	[V]	306	444	0,892	0,824	- 55 %
U	[V]	444	1598	0,824	0,700	- 13 %
ASR aus U-I	$[\Omega \text{ cm}^2]$	444	1598	0,382	0,633	55 %
ASR aus EIS	$[\Omega \text{ cm}^2]$	446	1598	0,358	0,580	55 %
R_0	$[\Omega \text{ cm}^2]$	446	1598	0,290	0,472	55 %
R_{Pol}	$[\Omega \text{ cm}^2]$	446	1598	0,068	0,108	50 %
Z_2	$[\Omega \text{ cm}^2]$	446	1598	0,044	0,057	25 %
Z_{1K}	$[\Omega \text{ cm}^2]$	446	1598	0,024	0,051	100 %

Tabelle D.3: Veränderung der Kennwerte der Zelle EB-1 mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht bei $p(\text{O}_2) = 1$

Größe	Einheit	Zeitpunkt [h]		Wert		Veränderung in 1.000 h
		t_0	t_{Ende}	W_0	W_{Ende}	
U	[V]	451	1576	0,874	0,756	- 12 %
ASR aus U-I	$[\Omega \text{ cm}^2]$	451	1576	0,355	0,570	+ 55 %
ASR aus EIS	$[\Omega \text{ cm}^2]$	468	1575	0,338	0,561	+ 60 %
R_0	$[\Omega \text{ cm}^2]$	468	1575	0,283	0,466	+ 60 %
R_{Pol}	$[\Omega \text{ cm}^2]$	468	1575	0,055	0,095	+ 65 %
Z_2	$[\Omega \text{ cm}^2]$	468	1575	0,037	0,049	+ 30 %
Z_{1K}	$[\Omega \text{ cm}^2]$	468	1575	0,018	0,046	+ 140 %

D.3 Siebgedruckte CGO-Schicht, Zelle SD-1

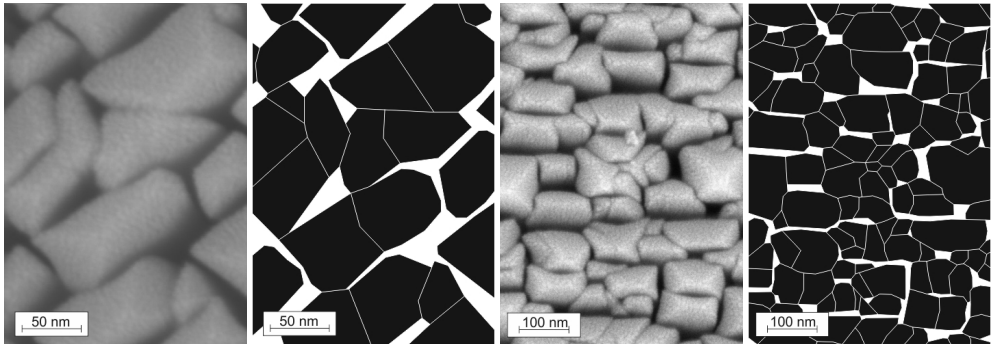
Tabelle D.4: Veränderung der Kennwerte der Zelle SD-1 mit siebgedruckter CGO-Schicht

Größe	Einheit	Zeitpunkt [h]		Wert		Veränderung in 1.000 h
		t_0	t_{Ende}	W_0	W_{Ende}	
U	[V]	159	1341	0,938	0,884	- 5 %
ASR aus U-I	$[\Omega \text{ cm}^2]$	159	1341	0,216	0,291	30 %
ASR aus EIS	$[\Omega \text{ cm}^2]$	155	754	0,207	0,250	35 %
R_0	$[\Omega \text{ cm}^2]$	155	754	0,137	0,119	- 20 %
R_{Pol}	$[\Omega \text{ cm}^2]$	155	754	0,070	0,131	145 %
Z_2	$[\Omega \text{ cm}^2]$	155	754	0,021	0,017	- 35 %
Z_{1K}	$[\Omega \text{ cm}^2]$	155	754	0,049	0,115	220 %

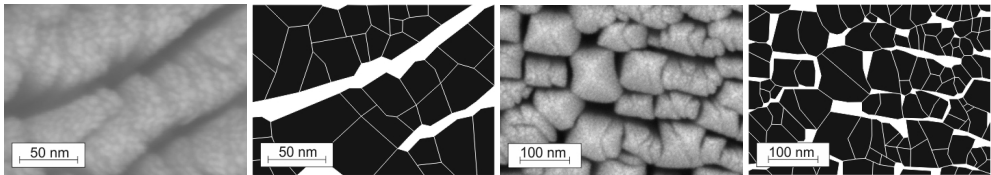
E CGO-Korngröße und CGO-Flächenanteil

Es wurde die CGO-Korngröße sowie der Anteil der Poren am Querschnitt anhand von REM-Aufnahmen der Aufsicht (Abbildung E.1) und TEM-Aufnahmen von einem Schnitt parallel zur Probenoberfläche (Abbildung E.2) bestimmt. Die REM-Aufnahmen (Abbildung E.1 und Abbildung E.2a und b)) stammen von unbehandelten Proben. Die Freiräume zwischen den Körnern werden als Poren betrachtet. Die beiden TEM-Aufnahmen (Abbildung E.2c) und d)) stammen von derselben Probe. An dieser fand ein Diffusionsexperiment statt. Die hellen Bereiche um die CGO-Körner entsprechen Poren.

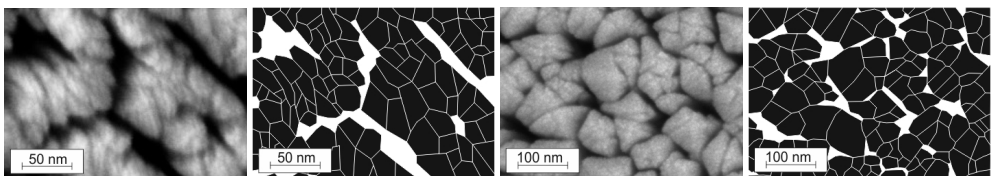
Es wurden manuell die Flächen der Körner markiert. Die so erhaltenen Flächen sind ebenfalls in den Abbildung gezeigt. Die Flächen wurden mit dem Bildbearbeitungsprogramm ImageJ quantifiziert. Aus der Flächenverteilung wurde der Mittelwert sowie die Standardabweichung berechnet. Die Ergebnisse sind in der Bildunterschrift sowie in Tabelle 6.1 auf Seite 84 aufgelistet.



a) CGO abgeschieden bei 600 °C, EK-7: $d = 46$ nm, $f_{\text{Pore}} = 16$ %; $d = 51$ nm, $f_{\text{Pore}} = 10$ %



b) CGO abgeschieden bei 400 °C, EK-8: $d = 26$ nm, $f_{\text{Pore}} = 15$ %; $d = 36$ nm, $f_{\text{Pore}} = 13$ %



c) Ohne Substratheizung, EK-9: $d = 17$ nm, $f_{\text{Pore}} = 17$ %; $d = 33$ nm, $f_{\text{Pore}} = 12$ %

Abbildung E.1: Abschätzung der CGO-Korngröße und des Porenanteils; REM-Aufnahmen der Aufsichten der CGO-Schichten, die auf YSZ-Einkristalle bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden wurden, In-Lens Sekundärelektronendetektor; Außerdem: Manuell eingetragenen Flächen.

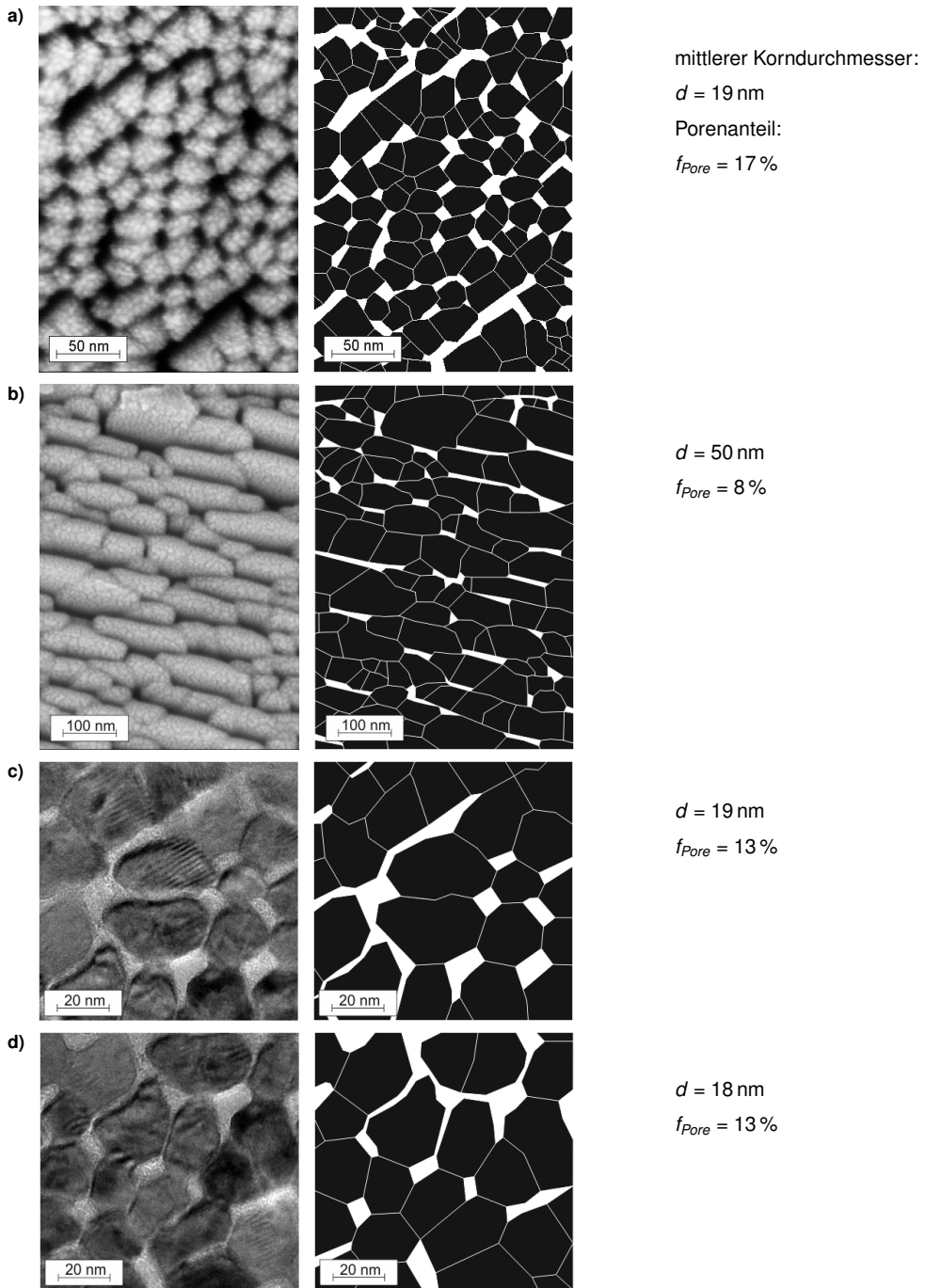


Abbildung E.2: Abschätzung der CGO-Korngröße und des Porenanteils von Proben, die bei 800 °C abgeschieden wurden (EK-6); **a)** und **b)** REM-Aufnahmen der Aufsichten, In-Lens Sekundärelektronendetektor; **c)** und **d)** TEM-Hellfeld-Aufnahmen von Schnitten parallel zur Probenoberfläche, an diesen Proben fand ein Diffusionsexperiment statt; Außerdem: Manuell eingetragenen Flächen.

F Kalibration absolute Sr-Konzentration

Die absolute Sr-Konzentration in der CGO-Schicht C_{Sr} wird über einen Kalibrationsfaktor berechnet. Mittels Ionenimplantation wird ein Standard von Sr in CGO ermittelt (EATON -Implanter Typ NV3204, Axcels Technologies GmbH, Deutschland). Die Probe mit definierter CGO Zusammensetzung ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$) wird mit einem Sr^{88} -Teilchen-Strahl mit dem konstanten Teilchenfluss ϕ_{Sr} von $2 \cdot 10^{16}$ at/cm² bestrahlt. Das so erhaltene Profil ist in Abbildung F.1 gezeigt. Zur Kalibration wird der sogenannte Relative Sensitivitätsfaktor (RSF) bestimmt:

$$RSF = \frac{\phi_{Sr}}{\Delta z} \cdot \frac{\sum I_{Ce}^{St}}{\sum I_{Sr}^{*St}} \cdot \frac{m_{Sr,88}}{m_{Sr,natürl}} = 0,0116 \text{ mol/cm}^3 \quad (F.1)$$

Dabei ist $\Delta z = 407$ nm die Tiefe des Sputterkraters, $\sum I_{Ce}^{St}$ die Summe der Ce-Signale im Standard und $\sum I_{Sr}^{*St}$ die Summe der Sr-Signale im Standard, gemäß Abbildung F.1. Die Ce-Intensität wird als Referenz benutzt, da diese innerhalb der Standardprobe konstant sein sollte. Hierbei ist I_{Sr}^* die Summe der Intensitäten von Sr, Y und Zr.

Im Standard wurde eine Sr-Quelle nur mit Sr^{88} benutzt, in den anderen Proben wird Sr mit seiner natürlichen Isotopenverteilung vorkommen. Daher enthält der RSF auch noch den Korrekturfaktor aus dem Quotienten der Massen von Sr^{88} und des natürlichen Sr ($m_{Sr,88} = 87,91$ u; $m_{Sr,natürl} = 87,62$ u). In den weiteren Messungen ist die absolute Sr-Konzentration C_{Sr} gegeben durch:

$$C_{Sr} = RSF \cdot \frac{I_{Sr}^*}{I_{Ce}} \quad (F.2)$$

Dabei sind I_{Sr}^* und I_{Ce} die gemessenen Intensitäten der jeweiligen Probe in Zähler/s.

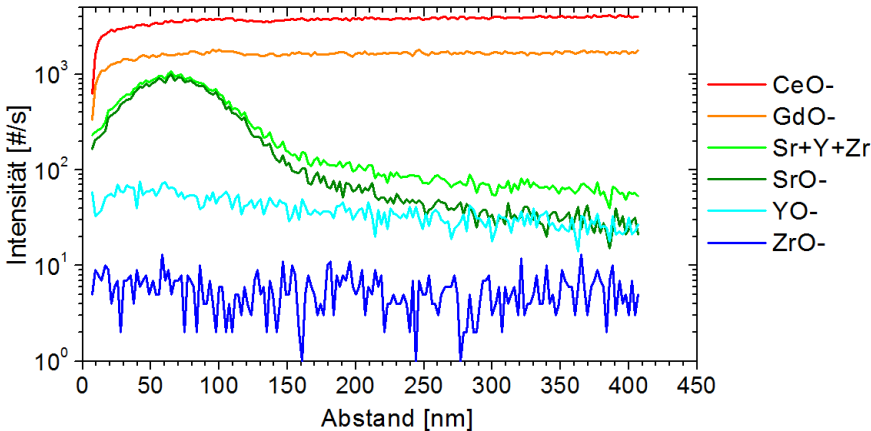
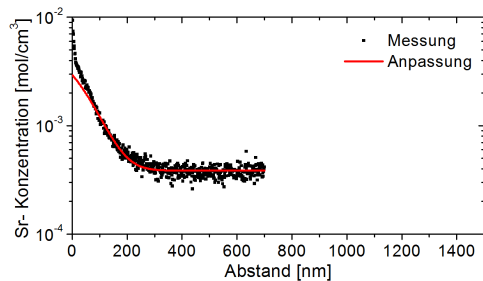
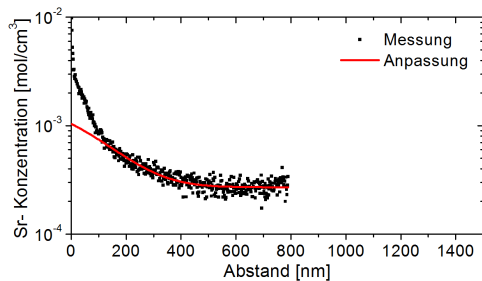


Abbildung F.1: Sr-Standard in $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ (CGO) zur Bestimmung der absoluten Sr-Konzentration. Die gezeigte SrO-Intensität ist die Summe aus Sr, Y, und Zr.

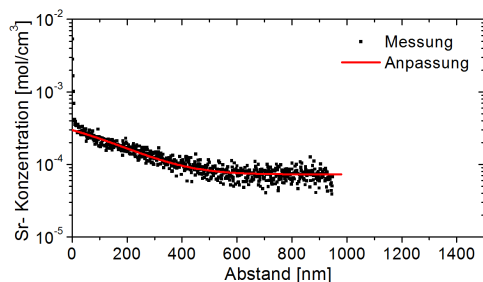
G Sr-Diffusionsprofile in CGO



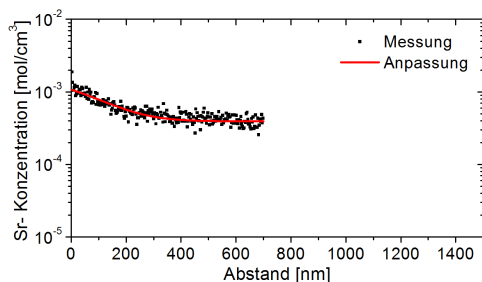
a) CGO @ 800 °C, EK-6; 485 °C, 250 min



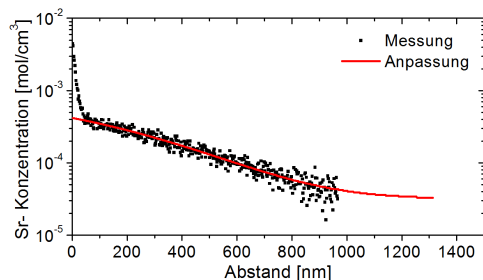
b) CGO @ 800 °C, EK-6; 566 °C, 105 min



c) CGO @ 800 °C, EK-5; 580 °C, 135 min

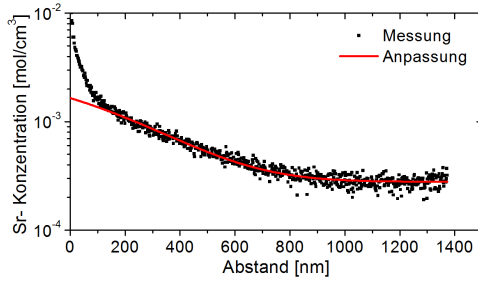


d) CGO @ 800 °C, EK-5; 706 °C, 30 min

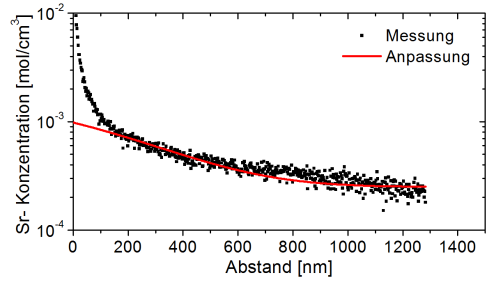


e) CGO @ 800 °C, EK-5; 792 °C, 18 min

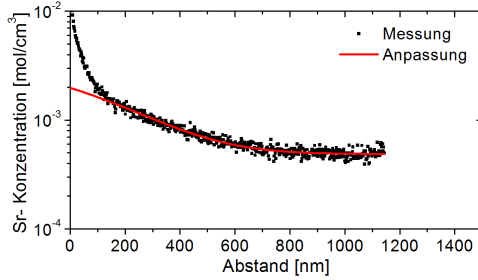
Abbildung G.1: Diffusionsprofile bei verschiedenen Diffusionstemperaturen von CGO-Schichten, die bei 800 °C abgeschieden wurden; **c)** und **b)** EK-5, **c)** - **e)** EK-6. Dargestellt sind absolute Sr-Konzentrationen in der CGO-Schicht. Die Anpassung gemäß Gleichung 6.2 ist eingetragen. Die x-Achse ist bei allen Graphen gleich skaliert, die y-Achse ist in Abbildung **a)** und **b)**, sowie in den Abbildungen **c)** - **e)** gleich skaliert.



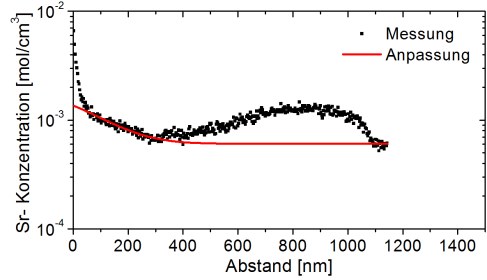
a) CGO @ 600 °C, EK-7; 477 °C, 160 min



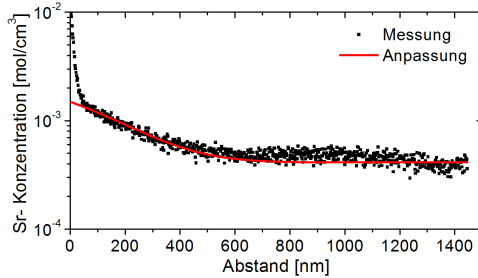
b) CGO @ 600 °C, EK-7; 565 °C, 36 min



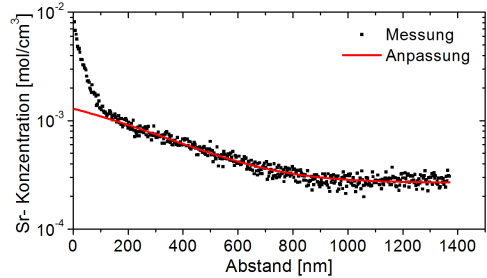
c) CGO @ 400 °C, EK-8; 485 °C, 38 min



d) CGO @ 400 °C, EK-8; 565 °C, 10 min



e) CGO ohne Heizung, EK-9; 485 °C, 38 min



f) CGO ohne Heizung, EK-9; 565 °C, 10 min

Abbildung G.2: Diffusionsprofile von CGO-Schichten, die bei 600 °C (EK-7) und 400 °C (EK-8), sowie ohne Substratheizung (EK-9) abgeschieden wurden. Dargestellt sind absolute Sr-Konzentrationen in der CGO-Schicht. Die Anpassung gemäß Gleichung 6.2 ist eingetragen. Alle Achsen sind gleich skaliert.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Funktionsweise der Festoxid-Brennstoffzelle	6
2.2 Strom-Spannungs-Kennlinie der Festoxid-Brennstoffzelle	6
2.3 Aufbau der Perowskitstruktur	9
2.4 Forschungszentrum Jülich SOFC-Stack	10
2.5 Ionenradius der Perowskit-Kationen	16
3.1 Leistungsdichte der im Forschungszentrum Jülich hergestellten SOFCs	18
3.2 Diffusionskoeffizient von Sr in CGO	21
4.1 Diffusion in Festkörpern	24
4.2 Diffusionskinetik	25
4.3 Klassifizierung der Diffusionskinetik nach Harrison	26
4.4 Schematische Abbildung der Diffusionsprofile der drei Regimes	28
4.5 TEM-Abbildung einer Kippversetzungs-korngrenze in CGO10	29
4.6 Ti-Diffusion in YSZ	30
4.7 Korngrenzbreite	30
4.8 Bildung von SrZrO_3 an der CGO-/YSZ-Grenzfläche, geringe Bedeckung	32
4.9 Bildung von SrZrO_3 an der CGO-/YSZ-Grenzfläche, große Bedeckung	33
4.10 Querschnitt zur Berechnung der Flächenanteile	34
4.11 Widerstandzunahme durch Bildung von SrZrO_3	35
4.12 Bildung von SrZrO_3 an der CGO-/YSZ-Grenzfläche, dünne Schichten	36
4.13 Ersatzschaltbild und Nyquistdiagramm eines R-CP-Elements	39
4.14 Schematischer Aufbau der Beschichtungskammern	42
4.15 Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie	43
4.16 Röntgendiffraktometrie	44
4.17 Messanordnung der XRD und SIMS	45
5.1 Aufbau des Probenhalters	49
5.2 REM-Aufnahmen von polierten Querschnitten der SOFCs	51
5.3 Kennlinien und Impedanzspektren der Zellen mit gesputterter CGO-Schicht	52
5.4 Kennlinie und Impedanzspektren der Zellen mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht	53
5.5 Kennlinie und Impedanzspektrum einer SOFC mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks	54
5.6 Kennlinie und Impedanzspektrum einer SOFC mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks	54
5.7 Kennlinien und Impedanzspektren der SOFC mit siebgedruckter CGO-Schicht bei 900 °C . .	56
5.8 Kennlinien und Impedanzspektren der SOFC mit siebgedruckter CGO-Schicht bei 800 °C . .	57
5.9 Kennlinien und Impedanzspektren der SOFC mit siebgedruckter CGO-Schicht bei 700 °C . .	57

5.10 Ersatzschaltbild der charakterisierten SOFCs	58
5.11 Alterung der SOFC mit gesputterter CGO-Schicht; Veränderungen der Kennlinien und Impedanzspektren	59
5.12 Alterung der SOFC mit gesputterter CGO-Schicht; Veränderung der Spannung und der Widerstände	60
5.13 Alterung der Zelle mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht; Veränderungen der Kennlinien und Impedanzspektren	62
5.14 Alterung der SOFC mit elektronenstrahlverdampfter CGO-Schicht; Veränderung der Spannung und der Widerstände	63
5.15 Alterung der Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht; Veränderung der Kennlinie und des Impedanzspektrums	64
5.16 Alterung der SOFC mit siebgedruckter CGO-Schicht; Veränderung der Spannung und der Widerstände	65
5.17 Vergleich der Stromdichte verschiedener CGO-Schichten	66
5.18 Vergleich der Widerstände der drei Zelltypen	69
5.19 Degradation der drei SOFCs mit verschieden präparierter CGO-Schicht	71
6.1 Aufsichten der CGO-Schichten, REM	80
6.2 Querschnitte der CGO-Schichten, REM	81
6.3 Querschnitte der CGO-Schichten, STEM HAADF	81
6.4 Querschnitt EK-9, HRTEM-Hellfeldaufnahmen	83
6.5 Schnitt parallel zur Oberfläche, EK-6, HRTEM-Hellfeld	83
6.6 Schnitt parallel zur Oberfläche, EK-6, EDX und SAED	84
6.7 CGO-Korndurchmesser	85
6.8 XRD: CGO gesputtert bei 800 °C Substratheizung (EK-5)	86
6.9 XRD Polfiguren: CGO-Schichten in Abhängigkeit der Depositionstemperatur	86
6.10 Diffusionsprofil von Sr in CGO, Messwerte	87
6.11 Diffusionsprofil von Sr in CGO, absolute Werte	89
6.12 Effektiver Sr-Korngrenzdiffusionskoeffizient in CGO	90
6.13 Absoluter Sr-Korngrenz-Diffusionskoeffizient in CGO	91
6.14 Vergleich der Diffusionskoeffizienten von Sr in CGO	94
6.15 Korngrenzdiffusionskoeffizient verschiedener Kationen	95
7.1 Einfluss von SrZrO ₃ auf den Ionenstrom	97
7.2 CGO-Schicht einer SOFC-Halbzelle	99
7.3 Zunahme des Widerstandes, Variation der Temperatur	100
7.4 Zunahme der einzelnen Widerstandbeiträge	101
7.5 Zunahme des Widerstandes, Variation der Geometrie	101
7.6 Zunahme des Widerstandes, Variation der Geometrie	103
7.7 Widerstandszunahme mit der Zeit	106
7.8 Einfluss der CGO-Korngröße auf die Widerstandszunahme	108
8.1 Sr-Diffusionskoeffizient in CGO	115
A.1 Punktkontakt	125
B.1 Referenzmessung der Impedanzspektroskopie	127
C.1 Datenüberwachung Zelle S-1	128
C.2 Datenüberwachung Zelle EB-1	129
C.3 Datenüberwachung Zelle SD-1	130
E.1 Aufsichten der CGO-Schichten zur Abschätzung der Korngröße	133

E.2	Aufsichten der CGO-Schichten zur Abschätzung der Korngröße EK-6	134
F.1	Sr-Standard in CGO zur Bestimmung der absoluten Sr-Konzentration	135
G.1	Diffusionsprofile	136
G.2	Diffusionsprofile 2	137

Tabellenverzeichnis

3.1	Extrapolierter Sr-Volumendiffusionskoeffizient aus Literaturwerten	21
4.1	Literaturüberblick der Breite δ der Korngrenze	31
5.1	Verwendete Zellen	48
5.2	Veränderung der Kennwerte	72
6.1	CGO-Korndurchmesser und CGO-Korngrenzanteil	84
6.2	Parameter und berechnete Werte des Diffusionskoeffizienten	92
7.1	Zunahme des flächenspezifischen Widerstandes	103
7.2	Parameter für die Bestimmung des Degradationsverlaufes	105
7.3	Ratenkonstanten für die Bildung verschiedener Zirkonate	111
D.1	Veränderung der Kennwerte der Zelle S-1	131
D.2	Veränderung der Kennwerte der Zelle EB-1	131
D.3	Veränderung der Kennwerte der Zelle EB-1	132
D.4	Veränderung der Kennwerte der Zelle SD-1	132

Abkürzungsverzeichnis

Akronyme

ASR	Flächenspezifischer Widerstand
at-%	Atomprozent
CGO	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$
EDX	Energiedispersive Röntgendiffraktometrie (energy disversive X-ray spectroscopy)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
LSCF	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
m-%	Massenprozent
MBE	Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy)
OCV	Offene Zellspannung (open circuit voltage)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (solid oxide fuel cell)
TEC	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (thermal expansion coefficient)
UI	Spannung-Strom
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction)
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid, $\text{Zr}_{0,84}\text{Y}_{0,16}\text{O}_{2-\delta}$

Formelzeichen

A	$[\text{m}^2]$	Querschnitt
C	$[\text{F}]$	Kapazität
cm^3/min	—	Normkubikzentimeter pro Minute
\bar{D}	$[\text{cm}^2/\text{s}]$	Diffusionskoeffizient
d	$[\text{m}]$	CGO-Korngrenzbreite
δ	—	Sauerstoffstöchiometrie
δ	$[\text{m}]$	Korngrenzbreite
ΔG^0	$[\text{kJ/mol}]$	Änderung der Gibbsenergie bei Standardbedingungen
d_{hkl}	$[\text{m}]$	Kristallgitterebenenabstand
η	$[\text{V}]$	Überspannung
F	96.485 C/mol	Faraday-Konstante
ϕ	—	Phasenverschiebung
I	$[\text{A}]$	Stromstärke
j	$[\text{A}/\text{cm}^2]$	Stromdichte

l	[m]	Schichtdicke
L	[H]	Induktivität
λ	[m]	Wellenlänge
μ	[kJ/mol]	Chemisches Potential
ω	[Hz]	Kreisfrequenz
p	[bar]	Partialdruck
p^0	1 atm	Standarddruck
R	8,314 kJ/mol	Allgemeine Gaskonstante
R	[Ω]	Widerstand
σ	[S/cm]	Leitfähigkeit
t	[sec]	Zeit
T	[K]	Temperatur
T^0	25 °C	Standardtemperatur
U	[V]	Spannung
U^0	[V]	Standardpotential
U_N	[V]	Nernstspannung
z	–	Anzahl bei Reaktionen übertragene Elektronen
Z, \mathcal{Z}	[Ω]	Impedanz

Literaturverzeichnis

- [1] Secretariat of the United Nations Framework Convention on Climate Change: *Kyoto-Protokoll*, zuletzt aufgerufen am 20.08.2014. http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, zuletzt aufgerufen am 20.08.2014. www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/#.UmeX0BAqtNt.
- [3] European Climate Foundation: *Road Map 2050*, zuletzt aufgerufen am 20.08.2014. www.roadmap2050.eu.
- [4] Bundesverband WindEnergie e.V.: *Erneuerbare-Energien-Gesetz*, zuletzt aufgerufen am 20.08.2014. www.eeg-aktuell.de.
- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: *Atomgesetz*, zuletzt aufgerufen am 20.08.2014. www.bmub.bund.de/bmub/parlamentarische-vorgaenge/detailansicht/artikel/atomgesetz-atg-gesetz-ueber-die-friedliche-verwendung-der-kernenergie-und-den-schutz-gegen-ihre-gefahren/.
- [6] Stolten, Detlef und Viktor Scherer: *Transition to Renewable Energy Systems*. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2013.
- [7] Krieg, Dennis, Thomas Grube, Michael Weber und Detlef Stolten: *Windstrom und Wasserstoff - Eine Alternative*. DPG - Tagung Berlin 2012, (Tagungsband: Energiewende - Aspekte, Optionen, Herausforderungen):94–111, 2012.
- [8] Stolten, Detlef, Thomas Grube und Jürgen Mergel: *Beitrag elektrochemischer Energietechnik zur Energiewende*. VDI-Berichte, 2183:199–215, 2012.
- [9] Vielstich, Wolf, Arnold Lamm und Hubert A. Gasteiger: *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Volume 1: Fundamentals and Survey of Systems*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2003.
- [10] Vielstich, Wolf, Arnold Lamm und Hubert A. Gasteiger: *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Volume 4: Fuel Cell Technology and Applications, Part 2*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2003.
- [11] Steinberger-Wilckens, Robert, Ludger Blum, Hans Peter Buchkremer, L. G. J. de Haart, Jürgen Malzbender und Michael Pap: *Recent Results in Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Jülich*. ECS Transactions, 35(1):53–60, 2011.
- [12] Steinberger-Wilckens, Robert, Olivier Bucheli, L.G.J. de Haart, Anke Hagen, Jari Kiviaho, Joergen G. Larsen, Stephen Pyke, Rietveld. B. G., Josef Sfeir, Frank Tietz und Mohsine Zahid: *Real-SOFC - A Joint European Effort to Improve SOFC Durability*. ECS Transactions, 25(2):43–56, 2009.
- [13] Blum, Ludger, L. G. J. de Haart, Jürgen Malzbender, Norbert H. Menzler, Josef Remmel und Robert Steinberger-Wilckens: *Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development*. Journal of Power Sources, 241(0):477–485, 2013.

- [14] Blum, L., U. Packbier, I. C. Vinke und L. G. J. de Haart: *Long-Term Testing of SOFC Stacks at Forschungszentrum Jülich*. Fuel Cells, 13(4):646–653, 2013.
- [15] Haart, L. G. J. de, J. Mougin, O. Posdziech, J. Kiviaho und N. H. Menzler: *Stack Degradation in Dependence of Operation Parameters; the Real-SOFC Sensitivity Analysis*. Fuel Cells, 9(6):794–804, 2009.
- [16] Menzler, Norbert H., L. G. J. de Haart und Doris Sebold: *Characterization of Cathode Chromium Incorporation during Mid-Term Stack Operation under Various Operational Conditions*. ECS Transactions, 7(1):245–254, 2007.
- [17] Tietz, Frank, Qingxi Fu, Vincent A. C. Haanappel, Andreas Mai, Norbert H. Menzler und Sven Uhlenbruck: *Materials Development for Advanced Planar Solid Oxide Fuel Cells*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 4(5):436–445, 2007.
- [18] Ettler, Manuel, H. Timmermann, J. Malzbender, A. Weber und N. H. Menzler: *Durability of Ni anodes during reoxidation cycles*. Journal of Power Sources, 195(17):5452–5467, 2010.
- [19] Knibbe, Ruth, Anne Hauch, Johan Hjelm, Sune D. Ebbesen und Mogens Mogensen: *Durability of Solid Oxide Cells*. Green, 1(2):141–169, 2011.
- [20] Mai, Andreas, Vincent A. C. Haanappel, Sven Uhlenbruck, Frank Tietz und Detlev Stöver: *Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part I. Variation of composition*. Solid State Ionics, 176(15-16):1341–1350, 2005.
- [21] Simner, S. P., M. D. Anderson, M. H. Engelhard und J. W. Stevenson: *Degradation Mechanisms of LaSrCoFeO₃ SOFC Cathodes*. Electrochemical and Solid-State Letters, 9(10):A478–A481, 2006.
- [22] Sase, M., D. Ueno, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada und J. Mizusaki: *Interfacial Reaction and electrochemical Properties of dense (La,Sr) CoO_{3-d} Cathode on YSZ (100)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66(2-4):343–348, 2005.
- [23] Kostogloudis, G. Ch., G. Tsiniarakis und Ch. Ftikos: *Chemical Reactivity of Perovskite Oxide SOFC Cathodes and Yttria Stabilized Zirconia*. Solid State Ionics, 135(1-4):529–535, 2000.
- [24] Labrincha, J. A., F. M. B. Marques und J. R. Frade: *Protonic and oxygen-ion conduction in SrZrO₃-based materials*. Journal of Materials Science, 30(11):2785–2792, 1995.
- [25] Jordan, Natividad, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V. A. C. Haanappel, H. P. Buchkremer, D. Stöver und W. Mader: *Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-d} protecting layers manufactured by physical vapor deposition for IT-SOFC*. Solid State Ionics, 179(21-26):919–923, 2008.
- [26] Uhlenbruck, S., N. Jordan, D. Sebold, H. P. Buchkremer, V. A. C. Haanappel und D. Stöver: *Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O₂ interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells*. Thin Solid Films, 515(7-8):4053–4060, 2007.
- [27] O'Hayre, Ryan, Suk Won Cha, Whitney Colella und Fritz B. Prinz: *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, New York, USA, 2009.
- [28] Minh, N. Q. und T. Takahashi: *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1995.
- [29] Huang, Kevin und John B. Goodenough: *Solid Oxide Fuel Cell Technology; Principles, Performance and Operation*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2009.
- [30] Simwonis, D., F. Tietz und D. Stöver: *Nickel Coarsening in annealed Ni/8YSZ Anode Substrates for Solid Oxide Fuel Cells*. Solid State Ionics, 132(3-4):241–251, 2000.

- [31] Jiang, San Ping: *Sintering behavior of Ni/Y2O3-ZrO2 cermet electrodes of solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Science, 38(18):3775–3782, 2003.
- [32] Tietz, F.: *Thermal expansion of SOFC materials*. Ionics, 5(1-2):129–139, 1999.
- [33] Jiang, San Ping und Siew Hwa Chan: *A review of anode materials development in solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Science, 39(14):4405–4439, 2004.
- [34] Wanzenberg, E., F. Tietz, P. Panjan und D. Stöver: *Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films*. Solid State Ionics, 159(1-2):1–8, 2003.
- [35] Badwal, S. P. S.: *Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity*. Solid State Ionics, 52(1-3):23–32, 1992.
- [36] Fergus, Jeffrey W.: *Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of Power Sources, 162(1):30–40, 2006.
- [37] Adler, Stuart B., J. A. Lane und B. C. H. Steele: *Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 143(11), 1996.
- [38] Menzler, Norbert H., Frank Tietz, Sven Uhlenbruck, Hans Buchkremer und Detlev Stöver: *Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Science, 45(12):3109–3135, 2010.
- [39] Ullmann, H., N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver und A. Ahmad-Khanlou: *Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes*. Solid State Ionics, 138(1-2):79–90, 2000.
- [40] Mineshige, Atsushi, Jiro Abe, Masafumi Kobune, Yoshiharu Uchimoto und Tetsuo Yazawa: *Oxygen nonstoichiometry, mixed valency and mixed conduction in (La,Sr)(Co,Fe)O3*. Solid State Ionics, 177(19-25):1803–1806, 2006.
- [41] Mantzavinos, D., A. Hartley, I. S. Metcalfe und M. Sahibzada: *Oxygen stoichiometries in La1-xSrxCo1-yFeyO3-d perovskites at reduced oxygen partial pressures*. Solid State Ionics, 134:103–109, 2000.
- [42] Cherepanov, Vladimir, Tatyana Aksenova, Eugenie Kiselev und Ludmila Gavrilova: *Oxygen nonstoichiometry and defect structure of perovskite-type oxides in the La-Sr-Co-(Fe, Ni)-O systems*. Solid State Sciences, 10(4):438–443, 2008.
- [43] Laguna-Bercero, Miguel A., John A. Kilner und Stephen J. Skinner: *Performance and Characterization of (La, Sr)MnO3/YSZ and La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3 Electrodes for Solid Oxide Electrolysis Cells*. Chemistry of Materials, 22(3):1134–1141, 2009.
- [44] Dieterle, L., D. Bach, R. Schneider, H. Störmer, D. Gerthsen, U. Guntow, Ellen Ivers-Tiffée, Andre Weber, C. Peters und Harumi Yokokawa: *Structural and chemical properties of nanocrystalline La0.5Sr0.5CoO3 layers on yttria-stabilized zirconia analyzed by transmission electron microscopy*. Journal of Materials Science, 43:3135–3143, 2008.
- [45] Jung, Hun Gi, Yang Kook Sun, Hwa Young Jung, Jong Sung Park, Hae Ryoung Kim, Gyeong Ho Kim, Hae Weon Lee und Jong Ho Lee: *Investigation of anode-supported SOFC with cobalt-containing cathode and GDC interlayer*. Solid State Ionics, 179(27-32):1535–1539, 2008.

- [46] Martínez-Amesti, Ana, Aitor Larrañaga, Lide M. Rodríguez-Martínez, Andrés T. Aguayo, Jose L. Pizarro, Maria L. Nó, Ander Laresgoiti und Maria I. Arriortua: *Reactivity between La(Sr)FeO₃ cathode, doped CeO₂ interlayer and yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cell applications*. Journal of Power Sources, 185(1):401–410, 2008.
- [47] Malzbender, J., P. Batfalsky, R. Vaßen, V. Shemet und F. Tietz: *Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode*. Journal of Power Sources, 201(0):196–203, 2012.
- [48] Blum, Ludger, Hans Peter Buchkremer, S. Gross, A. Gubner, L. G. J. de Haart, H. Nabielek, W. J. Quadackers, U. Reisingen, M. J. Smith, Robert Steinberger-Wilckens, R. W. Steinbrech, Frank Tietz und I. C. Vinke: *Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Jülich*. Fuel Cells, 7(3):204–210, 2007.
- [49] Menzler, N. H., L. Blum, H. P. Buchkremer, S. M. Groß, L. G. J. de Haart, J. Malzbender, R. Mücke, W. J. Quadackers, M. Peksen, R. Peters, J. Rimmel, R. Steinberger-Wilckens, F. Tietz, S. Uhlenbruck und R. Vaßen: *Status of Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Jülich*. Procedia Engineering, 44:407–408, 2012.
- [50] Gross, Sonja M., Dirk Federmann, Josef Rimmel und Michael Pap: *Reinforced composite sealants for solid oxide fuel cell applications*. Journal of Power Sources, 196(17):7338–7342, 2011.
- [51] Konyshva, Elena, J. Mertens, H. Penkalla, L. Singheiser und K. Hilpert: *Chromium Poisoning of the Porous Composite Cathode*. Journal of The Electrochemical Society, 154(12):B1252–B1264, 2007.
- [52] Konyshva, Elena, H. Penkalla, E. Wessel, J. Mertens, U. Seeling, L. Singheiser und K. Hilpert: *Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr₅Fe₁Y₂O₃ and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU*. Journal of The Electrochemical Society, 153(4):A765–A773, 2006.
- [53] Menzler, Norbert H., P. Batfalsky, L. Blum, M. Bram, S. M. Groß, V. A. C. Haanappel, J. Malzbender, V. Shemet, R. W. Steinbrech und I. Vinke: *Studies of Material Interaction After Long-Term Stack Operation*. Fuel Cells, 7(5):356–363, 2007.
- [54] Matsuzaki, Yoshio und Isamu Yasuda: *Dependence of SOFC Cathode Degradation by Chromium-Containing Alloy on Compositions of Electrodes and Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 148(2):A126–A131, 2001.
- [55] Hilpert, K., D. Das, M. Miller, D. H. Peck und R. Weiss: *Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes*. Journal of The Electrochemical Society, 143(11):3642–3647, 1996.
- [56] Paulson, S. C. und V. I. Birss: *Chromium Poisoning of LSM-YSZ SOFC Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society, 151(11):A1961–A1968, 2004.
- [57] Bucher, Edith und Werner Sitte: *Long-term stability of the oxygen exchange properties of (La,Sr)(Co,Fe)O₃ in dry and wet atmospheres*. Solid State Ionics, 192(1):480–482, 2011.
- [58] Liu, R. R., S. H. Kim, S. Taniguchi, T. Oshima, Y. Shiratori, K. Ito und K. Sasaki: *Influence of water vapor on long-term performance and accelerated degradation of solid oxide fuel cell cathodes*. Journal of Power Sources, 196(17):7090–7096, 2011.
- [59] Nielsen, J., A. Hagen und Y. L. Liu: *Effect of cathode gas humidification on performance and durability of Solid Oxide Fuel Cells*. Solid State Ionics, 181(11-12):517–524, 2010.
- [60] Mogensen, Mogens, Karin Vels Jensen, Mette Juhl Jørgensen und Søren Primdahl: *Progress in understanding SOFC electrodes*. Solid State Ionics, 150(1-2):123–129, 2002.

- [61] Bae, Joong Myeon und B. C. H. Steele: *Properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes: I. Role of SiO₂*. Solid State Ionics, 106(3-4):247–253, 1998.
- [62] Jensen, Karin Vels, Reine Wallenberg, Ib Chorkendorff und Mogens Mogensen: *Effect of impurities on structural and electrochemical properties of the Ni-YSZ interface*. Solid State Ionics, 160(1-2):27–37, 2003.
- [63] Jensen, Vels K., S. Primdahl, I. Chorkendorff und M. Mogensen: *Microstructural and chemical changes at the Ni/YSZ interface*. Solid State Ionics, 144(3-4):197–209, 2001.
- [64] Hauch, Anne, Jacob Ross Bowen, Luise Theil Kuhn und Mogens Mogensen: *Nanoscale Chemical Analysis and Imaging of Solid Oxide Cells*. Electrochemical and Solid-State Letters, 11(3):B38–B41, 2008.
- [65] Hansen, Karin Vels, Kion Norrman und Mogens Mogensen: *H₂-H₂O-Ni-YSZ Electrode Performance*. Journal of The Electrochemical Society, 151(9):A1436–A1444, 2004.
- [66] Hauch, Anne, Sören Hojgaard Jensen, Jorgen B. Bilde-Sorensen und Mogens Mogensen: *Silica Segregation in the Ni-YSZ Electrode*. Journal of The Electrochemical Society, 154(7):A619–A626, 2007.
- [67] Liu, Y. L., S. Primdahl und M. Mogensen: *Effects of impurities on microstructure in Ni/YSZ-YSZ half-cells for SOFC*. Solid State Ionics, 161(1-2):1–10, 2003.
- [68] Liu, Y. L. und Chengge Jiao: *Microstructure degradation of an anode/electrolyte interface in SOFC studied by transmission electron microscopy*. Solid State Ionics, 176(5-6):435–442, 2005.
- [69] Schmidt, Michael Stenbæk, Karin Vels Hansen, Kion Norrman und Mogens Mogensen: *Effects of trace elements at the Ni/ScYSZ interface in a model solid oxide fuel cell anode*. Solid State Ionics, 179(27-32):1436–1441, 2008.
- [70] Horita, Teruhisa, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito, Yueping Xiong, Harumi Yokokawa, Yuichi Hori und Itaru Miyachi: *Effects of impurities on the degradation and long-term stability for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 193(1):194–198, 2009.
- [71] Jiang, Guilin, Ghaleb A. Hussein, Larry L. Baxter und Matthew R. Linford: *Analysis of Straw by X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Surface Science Spectra, 11(1):91–96, 2004.
- [72] Courtemanche, Bonnie und Yiannis A. Levendis: *A laboratory study on the NO, NO₂, SO₂, CO and CO₂ emissions from the combustion of pulverized coal, municipal waste plastics and tires*. Fuel, 77(3):183–196, 1998.
- [73] Ebbesen, Sune Dalgaard und Mogens Mogensen: *Electrolysis of carbon dioxide in Solid Oxide Electrolysis Cells*. Journal of Power Sources, 193(1):349–358, 2009.
- [74] Offer, Gregory J., Joshua Mermelstein, Edward Brightman und Nigel P. Brandon: *Thermodynamics and Kinetics of the Interaction of Carbon and Sulfur with Solid Oxide fuel Cell Anodes*. Journal of the American Ceramic Society, 92(4):763–780, 2009.
- [75] Tu, Hengyong und Ulrich Stimming: *Advances, Aging Mechanisms and Lifetime in Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of Power Sources, 127(1-2):284–293, 2004.
- [76] Blum, Ludger, Sonja M. Groß, Jürgen Malzbender, Ulrich Pabst, Murat Peksen, Roland Peters und Izaak C. Vinke: *Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich*. Journal of Power Sources, 196(17):7175–7181, 2011.

- [77] Haanappel, V. A. C., P. Batfalsky, S. M. Gross, L. G. J. de Haart, J. Malzbender, N. H. Menzler, V. Shemet, R. W. Steinbrech und I. C. Vinke: *A Comparative Study Between Resistance Measurements in Model Experiments and Solid Oxide Fuel Cell Stack Performance Tests*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 4(1):11–18, 2007.
- [78] Tu, H. Y., Y. Takeda, N. Imanishi und O. Yamamoto: *$\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) for the Electrode in Solid Oxide Fuel Cells*. Solid State Ionics, 117(3-4):277–281, 1999.
- [79] Oh, Dongjo, Danijel Gostovic und Eric D. Wachsman: *Mechanism of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathode degradation*. Journal of Materials Research, 27:1992–1999, 2012.
- [80] Oh, M. Y., A. Unemoto, K. Amezawa und T. Kawada: *Stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC Cathode*. Journal of The Electrochemical Society, 159(10):F659–F664, 2012.
- [81] Uhlenbruck, S., T. Moskalewicz, N. Jordan, H. J. Penkalla und H. P. Buchkremer: *Element interdiffusion at electrolyte-cathode interfaces in ceramic high-temperature fuel cells*. Solid State Ionics, 180(4-5):418–423, 2009.
- [82] Mai, Andreas, M. Becker, W. Assenmacher, F. Tietz, D. Hathiramani, E. Ivers-Tiffée, D. Stöver und W. Mader: *Time-dependent performance of mixed-conducting SOFC cathodes*. Solid State Ionics, 177(19-25):1965–1968, 2006.
- [83] Kishimoto, Haruo, Natsuko Sakai, Teruhisa Horita, Katsuhiko Yamaji, Manuel E. Brito und Harumi Yokokawa: *Interface reaction and cation transport behavior between perovskite oxides of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$* . Solid State Ionics, 179(27-32):1338–1342, 2008.
- [84] Schlehuber, D., E. Wessel, L. Singheiser und T. Markus: *Long-term operation of a $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membrane for oxygen separation*. Journal of Membrane Science, 351(1-2):16–20, 2010.
- [85] Izuki, Manabu, Manuel E. Brito, Katsuhiko Yamaji, Haruo Kishimoto, Do Hyung Cho, Taro Shimonosono, Teruhisa Horita und Harumi Yokokawa: *Interfacial Stability and Cation Diffusion across the LSCF/GDC Interface*. Journal of Power Sources, 196(17):7232–7236, 2011.
- [86] Li, Zhi Peng, Toshiyuki Mori, Graeme John Auchterlonie, Jin Zou und John Drennan: *Direct Evidence of Dopant Segregation in Gd-doped Ceria*. Applied Physics Letters, 98(9):093104, 2011.
- [87] Tsoga, A., A. Gupta, A. Naoumidis und P. Nikolopoulos: *Gadolinia-doped Ceria and Yttria Stabilized Zirconia Interfaces: Regarding their Application for SOFC Technology*. Acta Materialia, 48(18-19):4709–4714, 2000.
- [88] Knibbe, Ruth, Johan Hjelm, Mohan Menon, Nini Pryds, Martin Sogaard, Hsiang Jen Wang und Kai Neufeld: *Cathode-Electrolyte Interfaces with CGO Barrier Layers in SOFC*. Journal of the American Ceramic Society, 93(9):2877–2883, 2010.
- [89] Lim, Hyung Tae, Soon Cheol Hwang, Young Min Park und In Sung Lee: *Performance and long term stability of large area anode supported solid oxide fuel cells (SOFCs)*. Solid State Ionics, 225(0):124–130, 2012.
- [90] Aoki, Makoto, Yet Ming Chiang, Igor Kosacki, L. Jong Ren Lee, Harry Tuller und Yaping Liu: *Solute Segregation and Grain-Boundary Impedance in High-Purity Stabilized Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 79(5):1169–1180, 1996.
- [91] Guo, Xin: *Roles of Alumina in Zirconia for Functional Applications*. Journal of the American Ceramic Society, 86(11):1867–1873, 2003.

- [92] Guo, X. und J. Maier: *Grain Boundary Blocking Effect in Zirconia: A Schottky Barrier Analysis*. Journal of The Electrochemical Society, 148(3):E121–E126, 2001.
- [93] Ridder, M. de, A. G. J. Vervoort, R. G. van Welzenis und H. H. Brongersma: *The limiting factor for oxygen exchange at the surface of fuel cell electrolytes*. Solid State Ionics, 156(3-4):255–262, 2003.
- [94] Hughes, Anthony E.: *Segregation in Single-Crystal Fully Stabilized Ytria-Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 78(2):369–378, 1995.
- [95] Nowotny, J., M. Sloma und W. Weppner: *Surface Reactivity of Ytria-doped Zirconia with Oxygen*. Solid State Ionics, 32-33(0):709–713, 1989.
- [96] Tanasini, P., M. Cannarozzo, P. Costamagna, A. Faes, J. Van Herle, A. Hessler-Wyser und C. Comninellis: *Experimental and Theoretical Investigation of Degradation Mechanisms by Particle Coarsening in SOFC Electrodes*. Fuel Cells, 9(5):740–752, 2009.
- [97] Faes, A., A. Hessler-Wyser, D. Presvytes, C. G. Vayenas und J. van Herle: *Nickel-Zirconia Anode Degradation and Triple Phase Boundary Quantification from Microstructural Analysis*. Fuel Cells, 9(6):841–851, 2009.
- [98] Wilson, James R., Worawarit Kobsiriphat, Roberto Mendoza, Hsun Yi Chen, Jon M. Hiller, Dean J. Miller, Katsuyo Thornton, Peter W. Voorhees, Stuart B. Adler und Scott A. Barnett: *Three-dimensional Reconstruction of a Solid Oxide Fuel Cell Anode*. Nature Materials, 5(7):541–544, 2006.
- [99] Shearing, P. R., J. Golbert, R. J. Chater und N. P. Brandon: *3D reconstruction of SOFC Anodes using a focused Ion Beam lift-out Technique*. Chemical Engineering Science, 64(17):3928–3933, 2009.
- [100] Jorgensen, P. S., K. V. Hansen, R. Larsen und J. R. Bowen: *A framework for automatic Segmentation in three Dimensions of microstructural Tomography Data*. Ultramicroscopy, 110(3):216–228, 2010.
- [101] Holzer, L., B. Münch, B. Iwanschitz, M. Cantoni, Th Hocker und Th Graule: *Quantitative relationships between composition, particle size, triple phase boundary length and surface area in nickel-cermet anodes for Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of Power Sources, 196(17):7076–7089, 2011.
- [102] Matsui, Toshiaki, Ryo Kishida, Jin Young Kim, Hiroki Muroyama und Koichi Eguchi: *Performance Deterioration of Ni-YSZ Anode Induced by Electrochemically Generated Steam in Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 157(5):B776–B781, 2010.
- [103] Ramos, Tania, Karl Thyden und Mogens Mogensen: *Electrochemical Characterization of Ni/(Sc)YSZ Electrodes*. ECS Transactions, 28(11):123–139, 2010.
- [104] Tsipis, EkaterinaV und VladislavV Kharton: *Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review II*. Journal of Solid State Electrochemistry, 12(11):1367–1391, 2008.
- [105] Tsipis, Ekaterina und Vladislav Kharton: *Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects*. Journal of Solid State Electrochemistry, 15(5):1007–1040, 2011.
- [106] Sun, Chunwen, Rob Hui und Justin Roller: *Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review*. Journal of Solid State Electrochemistry, 14(7):1125–1144, 2010.
- [107] Kharton, Vladislav V., Aleksey A. Yaremchenko und Evgeny N. Naumovich: *Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides*. Journal of Solid State Electrochemistry, 3(6):303–326, 1999.

- [108] Wei, Bo, Zhe Lü, Xiqiang Huang, Jipeng Miao, Xueqing Sha, Xianshuang Xin und Wenhui Su: *Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $Ba_{x}Sr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ ($0.3 < x < 0.7$)*. Journal of the European Ceramic Society, 26(13):2827–2832, 2006.
- [109] Serra, J. M., V. B. Vert, M. Betz, V. A. C. Haanappel, W. A. Meulenberg und F. Tietz: *Screening of A-Substitution in the System $A_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ for SOFC Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society, 155(2):B207–B214, 2008.
- [110] Tarancon, Albert, Stephen J. Skinner, Richard J. Chater, F. Hernandez-Ramirez und John A. Kilner: *Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Chemistry, 17(30):3175–3181, 2007.
- [111] Kim, Jung Hyun, Mark Cassidy, John T.S. Irvine und Joongmyeon Bae: *Advanced Electrochemical Properties of $LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2}O_{5+d}$ ($Ln = Pr, Sm, \text{ and } Gd$) as Cathode Materials for IT-SOFC*. Journal of The Electrochemical Society, 156(6):B682–B689, 2009.
- [112] Skinner, S. J. und J. A. Kilner: *Oxygen diffusion and surface exchange in $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+d}$* . Solid State Ionics, 135(1-4):709–712, 2000.
- [113] Zhao, Fei, Xiangfeng Wang, Zhiyong Wang, Ranran Peng und Changrong Xia: *K_2NiF_4 type $La_{(2-x)}Sr_xCo_{0.8}Ni_{0.2}O_{(4+d)}$ as the Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells*. Solid State Ionics, 179(27-32):1450–1453, 2008.
- [114] Holleman, Arnold F., Egon Wiberg, Nils Wiberg und Gerd Fischer: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. De Gruyter, Berlin, Deutschland, 2007.
- [115] Mai, Andreas, Vincent A. C. Haanappel, Frank Tietz und Detlev Stöver: *Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part II. Influence of the CGO interlayer*. Solid State Ionics, 177(19-25):2103–2107, 2006.
- [116] Leonide, Andre: *SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2010.
- [117] Leonide, Andre, Yannick Apel und Ellen Ivers-Tiffée: *SOFC Modeling and Parameter Identification by Means of Impedance Spectroscopy*. ECS Transactions, 19(20):81–109, 2009.
- [118] Endler-Schuck, Cornelia: *Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs)*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2011.
- [119] Endler, Cornelia, Andre Leonide, Andre Weber, Sven Uhlenbruck, Frank Tietz und Ellen Ivers-Tiffée: *Performance analysis of mixed ionic-electronic conducting cathodes in anode supported cells*. Journal of Power Sources, 196(17):7257–7262, 2011.
- [120] Endler, Cornelia, A. Leonide, A. Weber, F. Tietz und E. Ivers-Tiffée: *Time-Dependent Electrode Performance Changes in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 157(2):B292–B298, 2010.
- [121] Becker, Michael: *Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von Hochtemperaturbrennstoffzellen*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2007.
- [122] Leonide, Andre, S. Hansmann, Andre Weber und Ellen Ivers-Tiffée: *Performance simulation of current/voltage-characteristics for SOFC single cell by means of detailed impedance analysis*. Journal of Power Sources, 196(17):7343–7346, 2011.
- [123] DiGiuseppe, Gianfranco und Li Sun: *Electrochemical performance of a solid oxide fuel cell with an LSCF cathode under different oxygen concentrations*. International Journal of Hydrogen Energy, 36(8):5076–5087, 2011.

- [124] Lu, Zigui, John Hardy, Jared Templeton und Jeffry Stevenson: *New insights in the polarization resistance of anode-supported solid oxide fuel cells with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathodes*. Journal of Power Sources, 196(1):39–45, 2011.
- [125] Grunbaum, N., L. Dessemond, J. Fouletier, F. Prado und A. Caneiro: *Electrode reaction of Sr_{1-x}La_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ with $x = 0.1$ and 0.6 on Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} at $600 < T < 800$ °C*. Solid State Ionics, 177(9-10):907–913, 2006.
- [126] Hjelm, Johan, Martin Soegaard, Ruth Knibbe, Anke Hagen und Mogens Mogensen: *Electrochemical Characterization of Planar Anode Supported SOFC with Strontium-Doped Lanthanum Cobalt Oxide Cathodes*. ECS Transactions, 13(26):285–299, 2008.
- [127] Wang, Wei Guo und Mogens Mogensen: *High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC*. Solid State Ionics, 176(5-6):457–462, 2005.
- [128] Swaroop, Sathya, Martin Kilo, Christos Argiris, Günter Borchardt und Atul H. Chokshi: *Lattice and grain boundary diffusion of cations in 3YTZ analyzed using SIMS*. Acta Materialia, 53(19):4975–4985, 2005.
- [129] Sakai, Natsuko, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Manuel E. Brito und Harumi Yokokawa: *Interface Stability of Perovskite Cathodes and Rare-Earth Doped Ceria Interlayer in SOFCs*. Journal of The Electrochemical Society, 154(12):B1331–B1337, 2007.
- [130] Sakai, Natsuko, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Manuel E. Brito und Harumi Yokokawa: *Degradation Behavior at Interface of LSCF Cathodes and Rare Earth Doped Ceria*. ECS Transactions, 7(1):389–398, 2007.
- [131] Philibert, Jean: *Atom movements: diffusion and mass transport in solids*. Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.
- [132] Glicksman, Martin Eden: *Diffusion in Solids - Field Theory, Solid-State Principles and Applications*. John Wiley & Sons, New York, USA, 2000.
- [133] Kaur, I., Y. Mishin und W. Gust: *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*. Wiley, Chichester, England, 1995.
- [134] Harrison, L. G.: *Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides*. Transactions of the Faraday Society, 57(0):1191–1199, 1961.
- [135] Mishin, Y. und Chr Herzig: *Grain boundary diffusion: recent progress and future research*. Materials Science and Engineering: A, 260(1-2):55–71, 1999.
- [136] Herzig, Christian und Yuri Mishin: *Grain Boundary Diffusion in Metals*. In: Heitjans, Paul und Jörg Kärger (Herausgeber): *Diffusion in Condensed Matter*, Kapitel 8, Seiten 337–366. Springer Berlin Heidelberg, 2005, ISBN 978-3-540-20043-7. http://dx.doi.org/10.1007/3-540-30970-5_8.
- [137] Sommer, J. und Chr. Herzig: *Direct determination of grain-boundary and dislocation self-diffusion coefficients in silver from experiments in type-C kinetics*. Journal of Applied Physics, 72(7):2758–2766, 1992.
- [138] Atkinson, A. und R. I. Taylor: *The diffusion of ⁶³Ni along grain boundaries in nickel oxide*. Philosophical Magazine A, 43(4):979–998, 1981.
- [139] Hart, E. W.: *On the role of dislocations in bulk diffusion*. Acta Metallurgica, 5(10):597, 1957.

- [140] Whipple, R. T. P.: *Concentration contours in grain boundary diffusion*. Philosophical Magazine Series 7, 45(371):1225–1236, 1954.
- [141] Le Claire, A. D.: *The analysis of grain boundary diffusion measurements*. British Journal of Applied Physics, 14(6):351, 1963.
- [142] Levine, H. S. und C. J. MacCallum: *Grain Boundary and Lattice Diffusion in Polycrystalline Bodies*. Journal of Applied Physics, 31(3):595–599, 1960.
- [143] Jasper, A., J. A. Kilner und D. W. McComb: *TEM and impedance spectroscopy of doped ceria electrolytes*. Solid State Ionics, 179(21-26):904–908, 2008.
- [144] Fisher, J. C.: *Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion*. Journal of Applied Physics, 22(1):74–77, 1951.
- [145] Carter, C. B. und S. L. Sass: *Electron Diffraction and Microscopy Techniques for Studying Grain-Boundary Structure*. Journal of the American Ceramic Society, 64(6):335–345, 1981.
- [146] Gas, P., D. L. Beke und J. Bernardino: *Grain-boundary diffusion: Analysis of the C kinetic regime*. Philosophical Magazine Letters, 65(3):133–139, 1992.
- [147] Divinski, Sergiy, Maik Lohmann und Christian Herzig: *Grain Boundary Diffusion and Linear and Non-Linear Segregation of Ag in Cu*. Interface Science, 11(1):21–31, 2003.
- [148] Farver, John R. und Richard A. Yund: *Grain Boundary Diffusion of Oxygen, Potassium and Calcium in natural and hot-pressed Feldspar Aggregates*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 118(4):340–355, 1995.
- [149] Sakai, Natsuko, Tatsuo Tsunoda, Natsuo Fukumoto, Isao Kojima, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Masahiko Ishikawa, Harumi yokokawa und masayuki Dokiya: *TEM, XPS and SIMS Analyzes on Grain Boundary of Lanthanum Chromites*. Journal of Electroceramics, 4(1):121–128, 1999.
- [150] Pérez-Coll, D., D. Marrero-López, P. Núñez, S. Piñol und J. R. Frade: *Grain boundary conductivity of Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-d} ceramics (Ln=Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping*. Electrochimica Acta, 51(28):6463–6469, 2006.
- [151] Vullum, Per Erik, Antonius T. J. Helvoort, Randi Holmestad, Johann Mastin, Øystein E. Andersen, Mari Ann Einarsrud und Tor Grande: *Grain boundary analysis and secondary phases in LaCoO₃-based perovskites*. Journal of Materials Science, 42(15):6267–6273, 2007.
- [152] Gerstl, M., E. Navickas, G. Friedbacher, F. Kubel, M. Ahrens und J. Fleig: *The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers*. Solid State Ionics, 185(1):32–41, 2011.
- [153] Marquardt, Katharina, Elena Petrishcheva, Emmanuel Gardés, Richard Wirth, Rainer Abart und Wilhelm Heinrich: *Grain boundary and volume diffusion experiments in yttrium aluminium garnet bicrystals at 1,723 K: a miniaturized study*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 162(4):739–749, 2011.
- [154] Smoluchowski, R.: *Theory of Grain Boundary Diffusion*. Physical Review, 87(3):482–487, 1952.
- [155] Suzuoka, T.: *Lattice and Grain Boundary Diffusion in Polycrystals*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 2(1):25–33, 1961.
- [156] Suzuoka, T.: *Exact Solution of 2 ideal Cases in Grain Boundary Diffusion Problem and Application to Sectioning Method*. Journal of the Physical Society of Japan, 19(6):839, 1964.

- [157] Bak, Tadeusz, Janusz Nowotny, Kathryn Prince, Mieczyslaw Rekas und Charles C. Sorrell: *Grain Boundary Diffusion of Magnesium in Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 85(9):2244–2250, 2002.
- [158] Bekale, V. Menvie, A. M. Huntz, C. Legros, G. Sattonnay und F. Jomard: *Impurity diffusion of cerium and gadolinium in single- and polycrystalline yttria-stabilized zirconia*. Philosophical Magazine, 88(1):1–19, 2007.
- [159] Waernhus, Ivar, Natsuko Sakai, Harumi Yokokawa, Tor Grande, Mari Ann Einarsrud und Kjell Wiik: *Cation diffusion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-d}$, $x=0$ and 0.1 measured by SIMS*. Solid State Ionics, 178(13-14):907–914, 2007.
- [160] Kilo, M., M. A. Taylor, Ch. Argirusis, G. Borchardt, B. Lesage, S. Weber, S. Scherrer, H. Scherrer, M. Schroeder und M. Martin: *Cation self-diffusion of ^{44}Ca , ^{88}Y , and ^{96}Zr in single-crystalline calcia- and yttria-doped zirconia*. Journal of Applied Physics, 94(12):7547–7552, 2003.
- [161] Roberts, J. P. und C. Wheeler: *Diffusion of zinc in zinc oxide*. Philosophical Magazine, 2(17):708–710, 1957.
- [162] Vieregge, K. und Chr Herzig: *Grain boundary diffusion in α -zirconium: Part I: Self-diffusion*. Journal of Nuclear Materials, 173(2):118–129, 1990.
- [163] Chen, W. K. und N. L. Peterson: *Grain-Boundary Diffusion of ^{60}Co and ^{51}Cr in NiO* . Journal of the American Ceramic Society, 63(9-10):566–570, 1980.
- [164] Fielitz, P., G. Borchardt, M. Schmücker, H. Schneider und P. Willich: *Measurement of oxygen grain boundary diffusion in mullite ceramics by SIMS depth profiling*. Applied Surface Science, 203-204(0):639–643, 2003.
- [165] Jiménez-Melendo, Manuel, Hajime Haneda und Hoshiteru Nozawa: *Ytterbium Cation Diffusion in Yttrium Aluminum Garnet (YAG) - Implications for Creep Mechanisms*. Journal of the American Ceramic Society, 84(10):2356–2360, 2001.
- [166] Kowalski, K., A. Bernasik und A. Sadowski: *Bulk and grain boundary diffusion of titanium in yttria-stabilized zirconia*. Journal of the European Ceramic Society, 20(7):951–958, 2000.
- [167] Avila-Paredes, Hugo J. und Sangtae Kim: *The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria: Alteration of the space charge potential*. Solid State Ionics, 177(35-36):3075–3080, 2006.
- [168] Prot, D., M. Le Gall, B. Lesage, A. M. Huntz und C. Monty: *Self-diffusion in Al_2O_3 . IV. Oxygen grain-boundary self-diffusion in undoped and yttria-doped alumina polycrystals*. Philosophical Magazine A, 73(4):935–949, 1996.
- [169] Taylor, M. A., M. Kilo, G. Borchardt, S. Weber und H. Scherrer: *^{96}Zr diffusion in polycrystalline scandia stabilized zirconia*. Journal of the European Ceramic Society, 25(9):1591–1595, 2005.
- [170] Carter, C. B., D. L. Kohlstedt und S. L. Sass: *Electron Diffraction and Microscopy Studies of the Structure of Grain Boundaries in Al_2O_3* . Journal of the American Ceramic Society, 63(11-12):623–627, 1980.
- [171] Schiechlein, H., A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel und Ellen Ivers-Tiffée: *Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of Applied Electrochemistry, 32:875–882, 2002.

- [172] Liu, Bin, Toshiaki Matsui, Hiroki Muroyama, Kazuo Tomida, Tatsuo Kabata und Koichi Eguchi: *Impedance Analysis of Practical Segmented-in-Series Tubular Solid Oxide Fuel Cells*. ECS Transactions, 35(1):637–646, 2011.
- [173] Graves, Christopher, Sune D. Ebbesen und Mogens Mogensen: *Co-Electrolysis of CO₂ and H₂O in Solid Oxide Cells: Performance and Durability*. Solid State Ionics, 192(1):398–403, 2011.
- [174] Tesler, A. B., D. R. Lewin, S. Baltianski und Y. Tsur: *Analyzing results of impedance spectroscopy using novel evolutionary programming techniques*. Journal of Electroceramics, 24(4):245–260, 2010.
- [175] Hershkovitz, Shany, Sioma Baltianski und Yoed Tsur: *Harnessing evolutionary programming for impedance spectroscopy analysis: A case study of mixed ionic-electronic conductors*. Solid State Ionics, 188(1):104–109, 2011.
- [176] Hershkovitz, S., S. Baltianski und Y. Tsur: *Electrochemical Impedance Analysis of SOFC Cathode Reaction Using Evolutionary Programming*. Fuel Cells, 12(1):77–85, 2012.
- [177] Stoyanov, Z.: *Structural spectral analysis of electrochemical impedance*. Electrochimica Acta, 34(8):1187–1192, 1989.
- [178] Vladikova, Daria und Z. Stoyanov P. Zoltowski, E. Makowska: *Selectivity study of the differential impedance analysis- comparison with the complex non-linear least-squares method*. Electrochimica Acta, 47:2943–2951, 2002.
- [179] Jensen, Søren Højgaard, Anne Hauch, Peter Vang Hendriksen, Mogens Mogensen, Nikolaos Bonanos und Torben Jacobsen: *A Method to Separate Process Contributions in Impedance Spectra by Variation of Test Conditions*. Journal of The Electrochemical Society, 154(12):B1325–B1330, 2007.
- [180] Haanappel, V. A. C., Josef Mertens und Andreas Mai: *Performance Improvement of (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃-Type Anode-Supported SOFCs*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3(3):263–270, 2006.
- [181] Haanappel, V. A. C., Natividad Jordan, Andreas Mai, Josef Mertens, J. M. Serra, Frank Tietz, Sven Uhlenbruck, I. C. Vinke, M. J. Smith und L. G. J. de Haart: *Advances in Research, Development, and Testing of Single Cells at Forschungszentrum Jülich*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 6(2):021302, 2009.
- [182] Haanappel, V. A. C., A. Mai und J. Mertens: *Electrode activation of anode-supported SOFCs with LSM- or LSCF-type cathodes*. Solid State Ionics, 177(19-25):2033–2037, 2006.
- [183] Endler, Cornelia, Andre Leonide, Andre Weber, Frank Tietz und Ellen Ivers-Tiffée: *Long-Term Study of MIEC Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. ECS Transactions, 25(2):2381–2390, 2009.
- [184] Lamas, D. G. und N. E. Walsøe De Reca: *X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders*. Journal of Materials Science, 35(22):5563–5567, 2000.
- [185] Yashima, Masatomo und Tomoya Takizawa: *Atomic Displacement Parameters of Ceria Doped with Rare-Earth Oxide Ce_{0.8}R_{0.2}O_{1.9} (R = La, Nd, Sm, Gd, Y, and Yb) and Correlation with Oxide-Ion Conductivity*. The Journal of Physical Chemistry C, 114(5):2385–2392, 2010.
- [186] Sakai, Natsuko, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Hideyuki Negishi und Harumi Yokokawa: *Chromium diffusion in lanthanum chromites*. Solid State Ionics, 135(1-4):469–474, 2000.
- [187] Steele, B. C. H.: *Interfacial reactions associated with ceramic ion transport membranes*. Solid State Ionics, 75(0):157–165, 1995.

- [188] Steele, Brian C. H.: *Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C*. Solid State Ionics, 129(1-4):95–110, 2000.
- [189] Kharton, V. V., F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Marques und J. R. Frade: *Ceria-based materials for Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of Materials Science, 36:1105–1117, 2001.
- [190] Eguchi, K., T. Setoguchi, T. Inoue und H. Arai: *Electrical properties of ceria-based oxides and their application to Solid Oxide Fuel Cells*. Solid State Ionics, 52(1-3):165–172, 1992.
- [191] Inaba, Hideaki und Hiroaki Tagawa: *Ceria-based solid electrolytes*. Solid State Ionics, 83(1-2):1–16, 1996.
- [192] Mogensen, Mogens, Nigel M. Sammes und Geoff A. Tompsett: *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. Solid State Ionics, 129(1-4):63–94, 2000.
- [193] Park, Jong Hee und Robert N. Blumenthal: *Electronic Transport in 8 Mole Percent Y₂O₃-ZrO₂*. Journal of The Electrochemical Society, 136(10):2867–2876, 1989.
- [194] Ligny, Dominique de und Pascal Richet: *High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO₃ and SrZrO₃ perovskites*. Physical Review B, 53(6):3013–3022, 1996.
- [195] Bera, J. und S. K. Rout: *SrTiO₃-SrZrO₃ solid solution: Phase formation kinetics and mechanism through solid-oxide reaction*. Materials Research Bulletin, 40(7):1187–1193, 2005.
- [196] Kalinkin, A. M., K. V. Balyakin und E. V. Kalinkina: *Kinetic and Thermodynamic Patterns of CaZrO₃ Formation at Sintering Zirconium Dioxide with Calcium Carbonate*. Russian Journal of General Chemistry, 82(11):1753–1760, 2012.
- [197] Ubaldini, Alberto, Vincenzo Buscaglia, Claudio Uliana, Giorgio Costa und Maurizio Ferretti: *Kinetics and Mechanism of Formation of Barium Zirconate from Barium Carbonate and Zirconia Powders*. Journal of the American Ceramic Society, 86(1):19–25, 2003.
- [198] Jander, Wilhelm: *Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 163(1):1–30, 1927.
- [199] Nedelec, R., S. Uhlenbruck, D. Sebold, V. A. C. Haanappel, H. P. Buchkremer und D. Stöver: *Dense yttria-stabilised zirconia electrolyte layers for SOFC by reactive magnetron sputtering*. Journal of Power Sources, 205(0):157–163, 2012.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung, elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Meinem Doktorvater und Institutsleiter des IEK-3, Herrn Prof. Dr. Detlef Stolten, danke ich für die Überlassung dieses spannenden Promotionsthemas und für die stetige Förderung bei der Durchführung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Rainer Telle und Herrn Prof. Dr. Christoph Broeckmann von der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen danke ich für die Übernahme des Koreferats und des Prüfungsvorsitzes.

Dem Leiter der Abteilung Brennstoffzellenlabor, Herrn Dr. Carsten Korte, danke ich für die Betreuung und die fortwährende Unterstützung dieser Arbeit.

Ich bedanke mich bei den vielen Kollegen, ohne die das Gelingen der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Herrn Dr. Norbert H. Menzler, Herrn Dr. Sven Uhlenbruck, und insbesondere Herrn Werner Herzhof und Herrn Frank Vondahlen (IEK-1) danke ich für hilfreiche Diskussionen und die Herstellung der vielen Proben. Herrn Dr. Alexander Weber (JCNS-2) und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die Möglichkeit, ihre MBE-Anlage zu nutzen. Herrn Mirko Ziegner (IEK-2) danke ich für die Anfertigung der zahlreichen XRD-Messungen. Herrn Dr. Uwe Breuer (ZEA-3) danke ich für die vielen SIMS-Messungen. Herrn Dr. Egbert Wessel (IEK-2) danke ich für die Durchführung der REM- und TEM-Messungen.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Joachim Mayer und Herrn Maximilian Kruth (Ernst Ruska-Zentrum) für die Durchführung der umfangreichen HR-TEM Messungen.

Außerdem bedanke ich mich bei den Kollegen der vorherigen EWH-Abteilung, insbesondere bei Claudia Tropartz, Ute Packbier und Herrn Dr. Ico Vinke für die Unterstützung in meiner Anfangszeit.

Einen außerordentlichen Beitrag zum Gelingen der vorliegenden Arbeit haben meine Kollegen Herr Dr. Timm Bergholz, Herr Dr. Johannes Keppner und Herr Dr. Klaus Wedlich geleistet. Das Beste, neben unserer San Francisco Reise, waren natürlich die Mittagspausen und wenn morgens der Kaffee schon auf dem Tisch stand. Ich danke euch für die wirklich schöne Zeit, auch nach der Arbeit.

Den Kollegen der Arbeitsgruppe: Katja Klafki, Herrn Dr. Klaus Wippermann, Herrn Dr. Jürgen Wackerl und Herrn Dr. Helmut Echsler danke ich für die fortwährende Unterstützung und den freundlichen Umgang.

Die Zeit im Forschungszentrum möchte ich vor allem wegen des Zusammenhalts, der gegenseitigen Unterstützung und der guten Stimmung unter den Doktoranden und weiteren lieben Kollegen nicht missen. Ich danke euch von Herzen: Lars Bergholz, Dr. Maximilian Engelbracht, Dr. Carsten Krupp, Dr. Mirko Kvesic, Dr. Andreas Löhmer, Dr. Sebastian Luhr, Dr. Anne Majerus, Dr. John McIntyre, Theodor Nunez, Dr. Martin Robinius, Dr. Sebastian Schiebahn, Dr. Jen Supra, Dr. Vanessa Tietze, Dr. Vitali Weißbecker.

Mein größter Dank geht natürlich an meine Familie. Ich danke euch für euren Rückhalt und dafür dass ihr immer für mich da seid.

Band / Volume 250

**Partial Neutron Capture Cross Sections of Actinides
using Cold Neutron Prompt Gamma Activation Analysis**

C. Genreith (2015), vii, 166, XXXII pp
ISBN: 978-3-95806-036-4

Band / Volume 251

**Long Term Aerosol Composition Measurements
at the CESAR Tower at Cabauw, NL**

P. Schlag (2015), iii, 228 pp
ISBN: 978-3-95806-037-1

Band / Volume 252

**Modellbasierte Spezifikationsmethodik zur effizienten Systementwicklung
von Brennstoffzellenantrieben**

R. Biurrun Sotelo (2015), 255 pp
ISBN: 978-3-95806-038-8

Band / Volume 253

Three-dimensional ray-tracing simulations of convective gravity waves

S. Kalisch (2015), iii, 183 pp
ISBN: 978-3-95806-040-1

Band / Volume 254

**First-Principles Study on Pyrites and Marcasites
for Photovoltaic Application**

T. Schena (2015), 206 pp
ISBN: 978-3-95806-041-8

Band / Volume 255

Glass-Ceramic Sealant Reinforcement for High-Temperature Applications

B. Cela Greven (2015), xi, 119 pp
ISBN: 978-3-95806-042-5

Band / Volume 256

**Entwicklung planarer $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Membranmodule
zur Sauerstoffabtrennung und Analyse ihres Transportverhaltens**

P. Niehoff (2015), VIII, 134 pp
ISBN: 978-3-95806-044-9

Band / Volume 257

**Extension of the Reactor Dynamics Code MGT-3D
for Pebble-bed and Block-type High-Temperature-Reactors**

D. Shi (2015), x, 162 pp
ISBN: 978-3-95806-045-6

Band / Volume 258

Failure Analysis of Thin Film Solar Modules using Lock-in Thermography

M. Siegloch (2015), XIII, 131 pp

ISBN: 978-3-95806-047-0

Band / Volume 259

Relation between growth rate, material quality, and device grade condition for intrinsic microcrystalline silicon:

From layer investigation to the application to thin-film tandem solar cells

S. Michard (2015), vi, 184 pp

ISBN: 978-3-95806-048-7

Band / Volume 260

Quantitative analysis of spatially resolved electroluminescence of Cu(In,Ga)Se₂ and a-Si:H thin-film solar cells and modules

T. Tran (2015), iii, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-050-0

Band / Volume 261

Influence of the surface composition and morphology on the reflectivity of diagnostic mirrors in a fusion reactor

M. Matveeva (2015), 158 pp

ISBN: 978-3-95806-051-7

Band / Volume 262

Very High Cycle Fatigue Behavior of Riblet Structured High Strength Aluminum Alloy Thin Sheets

S. Stille (2015), XII, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-054-8

Band / Volume 263

The role of soil heterogeneity on field scale evapotranspiration: 3D integrative modelling and upscaling of root water uptake

K. Huber (2015), xii, 128 pp

ISBN: 978-3-95806-057-9

Band / Volume 264

Strontium-Diffusion in Cer-Gadolinium-Oxid als Degradationsmechanismus der Festoxid-Brennstoffzelle

T. Mandt (2015), iii, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-058-6

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://www.zwb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 264
ISBN 978-3-95806-058-6**

